

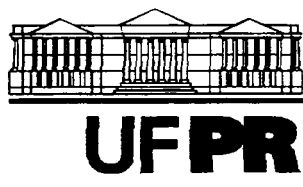
LUIZ MARCELO STELLA

**COMPORTAMENTO DA CARGA IÔNICA LÍQUIDA VARIÁVEL DE UM
LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRICO TÍPICO SOB DIFERENTES
MANEJOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Agronomia, Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Ph.D. Ricardo Trippia dos
Guimarães Peixoto

**CURITIBA
2000**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE SOLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA: CIÊNCIA DO SOLO(MESTRADO) e
MONITORAMENTO, MODELAGEM E GESTÃO AMBIENTAL(DOUTORADO)
Rua dos Funcionários, 1540-Curitiba/PR-80035-050-Fone/Fax 41-350-5648
E-mail: pgcisolo@agrarias.ufpr.br

P A R E C E R

Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pelo candidato **LUIZ MARCELO STELLA**, com o título: **"Comportamento da carga iônica líquida variável de um Latossolo Vermelho Distroférico típico sob diferentes manejos"** para obtenção do grau de Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo" do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haver analisado o referido trabalho e arguido o candidato, são de Parecer pela **"APROVAÇÃO"** da Dissertação com conceito **"A"**, completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo"**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", em Curitiba 22 de dezembro de 2000.

Ricardo Trippia dos Guimarães Peixoto, Presidente, Ph.D.

Prof. Antonio Carlos Saraiva da Costa Iº Examinador, Ph.D.

Prof. Luiz Antonio Correa Lucchesi, IIº Examinador, Ph.D.

TERMO DE APROVAÇÃO

LUIZ MARCELO STELLA

COMPORTAMENTO DA CARGA IÔNICA LÍQUIDA VARIÁVEL DE UM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRICO TÍPICO SOB DIFERENTES MANEJOS

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Pesq. Ricardo Trippia dos Guimarães Peixoto, Ph. D.
 Instituto Agronômico do Paraná, PONTA GROSSA, PR

Prof. Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph. D.
Universidade Estadual de Maringá, PR

Prof. Luiz Antonio Corrêa Lucchesi, Ph. D.
Departamento de Solos, UFPR

Curitiba, 22 de dezembro de 2000

AGRADECIMENTOS

A bolsista do programa PIBIC/IAPAR, Elisete Aparecida Batista, pela ajuda nos trabalhos de análise no laboratório de solos.

Ao técnico agrícola Jorge Felix dos Santos, envolvido no processo de amostragem do solo, e aos funcionários do laboratório de solos do IAPAR de Ponta Grossa - Paraná, em especial ao técnico Vicente Parabocz pelo auxílio nas determinações químicas.

Ao Pesquisador Ph. D. Ricardo Trippia dos Guimarães Peixoto pela paciência e dedicação na orientação desta dissertação e pela cessão dos dados de mineralogia do solo.

Ao Instituto Agrônomo do Paraná pelo apoio de infra-estrutura que permitiu desenvolver os trabalhos de pesquisa do mestrado e ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABELAS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 TEORIA DA DUPLA CAMADA DIFUSA	4
2.2 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE SUSPENSÕES DE SOLO	7
2.3 COMPONENTES DE CARGA DE SUPERFÍCIE.....	12
2.4 "PONTOS DE CARGA ZERO"	17
3 MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1 CARACTERÍSTICAS DO LOCAL E SOLO.....	19
3.2 AMOSTRAGEM DO SOLO E CARACTERÍSTICAS DOS TRATAMENTOS ..	20
3.3 ANÁLISES QUÍMICAS DO SOLO	21
3.4 MÉTODO	23
3.5 PADRONIZAÇÃO DOS ELETRÓLITOS.....	33
3.6 DETERMINAÇÃO DOS ÍONS ÍNDICE	33
3.7 FÓRMULAS E CÁLCULOS	34
3.8 MANIPULAÇÃO DOS RESULTADOS.....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 COMPORTAMENTO DO Δq EM FUNÇÃO DO $-\log[H^+]$ E FORÇA IÔNICA ..	41
4.2 MODELAGEM COM REGRESSÃO QUADRÁTICA	47
4.3 SIMULAÇÃO COM REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA.....	52
4.4 CAPACIDADE DE ARMAZENAMENTO DE ÍONS	57
4.5 PONTOS DE CARGA ZERO.....	61

5	CONCLUSÃO.....	63
6	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	64

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA DA DUPLA CAMADA DIFUSA EM PERFIL, COM ADSORÇÃO ESPECÍFICA DE Ag^+ GERANDO EXCESSO DE CARGA POSITIVA ..	5
FIGURA 2 – COMPONENTES DE CARGA DE SUPERFÍCIE	13
FIGURA 3 - EQUIPAMENTO EXTRATOR MECÂNICO E ESQUEMA DO CONJUNTO DE TUBOS E SERINGAS EXTRATORAS	24
FIGURA 4 - ETAPA (1) EXTRAÇÃO DOS CÁTIONS TROCÁVEIS E SATURAÇÃO DA AMOSTRA COM ÍONS ÍNDICE	27
FIGURA 5 – ETAPA (2) LAVAGEM DO EXCESSO DE SAL E INDUÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO	28
FIGURA 6 – ETAPA (3) FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS DE ESFERA EXTERNA EM CONDIÇÕES ESPECÍFICAS DE EQUILÍBRIO (FORÇA IÔNICA E pH).....	32
FIGURA 7 – ETAPA (4) EXTRAÇÃO TOTAL DOS ÍONS ÍNDICE COM NH_4NO_3	32
FIGURA 8 – COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ COM A VARIAÇÃO DO $-\log[\text{H}^+]$, PARA FORÇA IÔNICA $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$, EM UM $\text{LVdt}^{(2)}$ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA	42
FIGURA 9 – COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ COM A VARIAÇÃO DO $-\log[\text{H}^+]$, PARA FORÇA IÔNICA $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$, EM UM $\text{LVdt}^{(2)}$ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA	43
FIGURA 10 – COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ COM A VARIAÇÃO DO $-\log[\text{H}^+]$, PARA FORÇA IÔNICA $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$, NAS CAMADAS DO PERFIL DE UM $\text{LVdt}^{(2)}$ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA	45
FIGURA 11 – COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ COM A VARIAÇÃO DO $-\log[\text{H}^+]$, PARA FORÇA IÔNICA $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$, NAS CAMADAS DO PERFIL DE UM $\text{LVdt}^{(2)}$ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA	46
FIGURA 12 – MODELAGEM DO COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[\text{H}^+]$, PARA FORÇA IÔNICA $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$, EM RELAÇÃO AO TEOR DE CARBONO NO PERFIL DE UM $\text{LVdt}^{(2)}$ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA.....	50
FIGURA 13 – MODELAGEM DO COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[\text{H}^+]$, PARA FORÇA IÔNICA $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$, EM RELAÇÃO AO TEOR DE CARBONO NO PERFIL DE UM $\text{LVdt}^{(2)}$ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA	51

FIGURA 14 – SIMULAÇÃO UTILIZANDO EQUAÇÃO DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA, DO COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[H^+]$ E CARBONO, PARA FORÇA IÔNICA $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$, EM UM LVdt ⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA.....	55
FIGURA 15 – SIMULAÇÃO UTILIZANDO EQUAÇÃO DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA, DO COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[H^+]$ E CARBONO, PARA FORÇA IÔNICA $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$, EM UM LVdt ⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA.....	56
FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO DA CAPACIDADE DE ARMAZENAMENTO DE ÍONS ⁽¹⁾ DE UM LVdt ⁽²⁾ , SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA, PARA CAMADA DE 0-5 cm, OBTIDO PELA MODELAGEM DAS EQUAÇÕES DAS TABELAS 8 E 9 E COM A VARIAÇÃO DO $-\log[H^+]$	58
FIGURA 17 – REPRESENTAÇÃO DA CAPACIDADE DE ARMAZENAMENTO DE ÍONS ⁽¹⁾ DE UM LVdt ⁽²⁾ , SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA, PARA CAMADA DE 10-20 cm, OBTIDO PELA MODELAGEM DAS EQUAÇÕES DAS TABELAS 8 E 9 E COM A VARIAÇÃO DO $-\log[H^+]$	59
FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO DA CAPACIDADE DE ARMAZENAMENTO DE ÍONS ⁽¹⁾ DE UM LVdt ⁽²⁾ , SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA, PARA CAMADA DE 240-260 cm, OBTIDO PELA MODELAGEM DAS EQUAÇÕES DAS TABELAS 8 E 9 E COM A VARIAÇÃO DO $-\log[H^+]$	60

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS GERAIS DO LOCAL.....	19
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA E MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA.....	20
TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS DOS TRATAMENTOS DO CAMPO	21
TABELA 4 – PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DO SOLO	38
TABELA 5 – TEOR DE CARBONO TOTAL E FÓSFORO EXTRAÍVEL DAS AMOSTRAS DO SOLO	39
TABELA 6 - EQUAÇÕES DE AJUSTE DOS DADOS, PARA FORÇA IÔNICA DE 0,01 mol kg ⁻¹ COM POLINÔMIOS DE 2º GRAU E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R ²).....	42
TABELA 7 - EQUAÇÕES DE AJUSTE DOS DADOS, PARA FORÇA IÔNICA DE 0,001 mol kg ⁻¹ COM POLINÔMIOS DE 2º GRAU E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R ²).....	43
TABELA 8 - EQUAÇÕES DE AJUSTE, ENTRE $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[H^+]$, PARA FORÇA IÔNICA 0,01 mol kg ⁻¹ , NAS CAMADAS DO PERFIL, EM UM LVdt ⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA	47
TABELA 9 - EQUAÇÕES DE AJUSTE COM POLINÔMIO DE 2º GRAU, ENTRE $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[H^+]$ E OS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R ²), PARA FORÇA IÔNICA 0,001 mol kg ⁻¹ , NAS CAMADAS DO PERFIL DE UM LVdt ⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA	48
TABELA 10 - EQUAÇÕES DA ANÁLISE DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA, ENTRE $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[H^+]$ E CARBONO TOTAL (Ct), PARA FORÇA IÔNICA 0,01 E 0,001 mol kg ⁻¹ , POR CAMADA NO PERFIL DE UM LVdt ⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA	53
TABELA 11 – CAPACIDADE POTENCIAL DE ARMAZENAMENTO DE ÍONS (CPAI) NA FAIXA DE pH 3,5 A 6,5 DE UM LVdt ⁽¹⁾ , SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA	61
TABELA 12 – PONTO DE CARGA LÍQUIDA ZERO (PCLZ) PARA DUAS FORÇAS IÔNICAS E PONTO DE EFEITO SALINO IÔNICO ZERO (PESIZ) DE UM LVdt ⁽¹⁾ , SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA	62

RESUMO

Os solos são considerados armazenadores de íons e afetam o desenvolvimento vegetal, pois possuem capacidade de reter nutrientes e liberá-los durante o ciclo das culturas. Esta propriedade é explicada atualmente pela Teoria de Complexação de Superfície, que define os componentes de carga como compartimentos interativos e balanceados pela relação $\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{EI} + \sigma_{EE} + \sigma_D = 0$. O excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida (Δq) resulta da interação entre complexos de esfera interna (σ_{EI}), complexos de esfera externa (σ_{EE}) e íons difusos (σ_D), e depende das condições da solução (força iônica, pH, natureza do eletrólito). Deste modo a variação do Δq reflete a dinâmica da carga iônica do solo e pode ser usada na avaliação do manejo agrícola. O objetivo do trabalho foi avaliar o comportamento do Δq em função do $-\log[H^+]$ (4 a 7) e da força iônica ($I = 0,01$ ou $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$), e sua interação com a variação na quantidade e fonte de matéria orgânica (MOS). As amostras de solo foram coletadas num experimento do Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR) em Londrina - PR, conduzido a partir de 1976 num Latossolo Vermelho Distroférrico típico, muito argiloso e caulínítico (LVdf), em três profundidades (0-5; 10-20 e 240-260 cm) e três sistemas: dois sistemas agrícolas, ambos com duas sucessões de culturas, trigo/soja (TS) e trigo/milho (TM), sendo um com preparo do solo convencional (PC) e outro com plantio direto (PD); e o terceiro sendo um sistema de floresta nativa (F), próximo ao experimento. O Δq foi determinado em experimentos de adsorção iônica não específica usando LiCl como eletrólito índice, induzindo ao sistema complexos de esfera externa e íons difusos ($\Delta q = q_{Li^+} - q_{Cl^-} = CTC - CTA$). Os procedimentos de laboratório foram realizados no laboratório de solos do IAPAR em Ponta Grossa - PR utilizando um aparelho extrator mecânico, automatizado com fluxo fixo de 25 g h^{-1} e relação solo/solução 1:25. Os dados do comportamento do Δq , expresso pelos gráficos de Δq vs. pH com regressão quadrática, mostraram que com o aumento e fonte de MOS, do pH e da I , ocorreu um aumento da CTC e da capacidade de armazenamento de íons. Houve diferença entre sistemas, onde a CTC foi aumentada com $TS > TM \leq F$, $PD > PC \geq F$, na superfície do solo e com sinergismo com o teor de P no solo, em consequência da geração de maior número de sítios com carga negativa. O efeito qualitativo da MOS também pôde ser evidenciado com a simulação dos dados com regressão linear múltipla (Δq vs. pH e Ct). O PCLZ aumentou com a redução da MOS indicando possibilidade de ocorrer CTA no solo, e o PESIZ ($\partial \Delta q / \partial I = 0$) não variou com os tratamentos.

Palavras chave: plantio direto, matéria orgânica do solo, floresta, sucessão de culturas, componentes de carga de superfície; fertilidade do solo; capacidade de troca de íons, capacidade de armazenamento de íons, ponto de carga líquida zero.

ABSTRACT

The soils are considered as ions storekeepers and affect plant development since they are capable of keep nutrients and to release them during plant cycle. That property is actually explained by the Surface Complexation Theory, that define the surface charge components as interactive pools and balanced by the relation $\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IE} + \sigma_{OE} + \sigma_D = 0$. The excess of net specific relative ionic surface charge (Δq) is the result of the interaction among inner sphere complexes (σ_{IE}), outer sphere complexes (σ_{OE}) and diffuse ions (σ_D), and depends on the solution conditions (ionic strength, pH and electrolyte nature). Therefore the Δq variation reflects the soil ionic charge dynamic and may be used to evaluate the agriculture management. The objective of this work was to evaluate the Δq behavior as a function of $-\log[H^+]$ (4 to 7) and ionic strength (0,01 and 0,001 mol kg⁻¹), and its interaction with the variation of organic matter (SOM) quantity and source. The soil samples were collected in an IAPAR field experiment in Londrina – PR, which started in 1976, in a typical Distroferrico Red Latosol (LVdt), very clayed and kaolinitic, in three soil depths (0-5, 10-20 and 240-260 cm) and three systems: two agriculture systems, both with crop successions Wheat – Soybean (TS) and Wheat – Corn (TM), being one with conventional soil preparation (PC) and another with no tillage (PD); and the third being a native forest system (F), in an area near of the experiment. The procedures comprised of non-specific ion adsorption experiment with LiCl as the index electrolyte, inducing to the system the formation of outer sphere complexes and ion diffuse swarm ($\Delta q = q_{Li^+} - q_{Cl^-} = CEC - AEC$). The laboratory procedures were developed in the IAPAR soil laboratory in Ponta Grossa - PR using automatized mechanical extractor equipment, with a fixed flux of 25 g h⁻¹ and 1:25 soil/solution ratio. The data of Δq behavior, expressed by the Δq vs. $-\log[H^+]$ quadratic regression graphics, showed that with the increase and source of SOM, of pH and of I , there was an increase of CEC and of ion storage capacity. There was difference among systems, where the CEC was increased with $TS > TM \leq F$, $PD > PC \geq F$, on soil surface and with synergism with soil P content, as a consequence of the generation of higher number of negative charge sites. The SOM qualitative effect could also be evidenced with data multiple linear regression simulation (Δq vs. pH e TC). The PZNC value increased with the decrease of the SOM which indicates that positive charge may be present in the soil, and the PZISE ($\partial \Delta q / \partial I = 0$) did not change with the treatments.

Key Words: no tillage, soil organic matter, forest, crops succession, surface charge components, soil fertility, ion exchange capacity, ion storage capacity, point of zero net charge.

1 INTRODUÇÃO

O solo foi utilizado como simples substrato, até que a capacidade de reagir com soluções e trocar íons despertou o interesse de pesquisadores. Com a descoberta de suas propriedades, surgiram investigações mais específicas e os solos passaram a ser considerados sistemas heterogêneos, complexos, resultado da interação entre os fatores de formação, assim, atualmente acredita-se que os solos desempenham um importante papel como meio físico-químico para o desenvolvimento dos ciclos bióticos.

Os solos são portanto, armazenadores de íons e afetam o crescimento vegetal, pois possuem a capacidade de reter os nutrientes e liberá-los durante o ciclo das culturas.

O fenômeno de reter e trocar íons, explicado por processos físico-químicos, resultou em conceitos que fundamentam a fertilidade do solo e estão em contínua evolução.

Nas regiões tropicais e subtropicais, onde os solos são intensamente intemperizados, a troca de íons é significativamente afetada pela reação do solo, porém somente após a aplicação da modelagem matemática, foi possível explicar a distribuição de íons próximos a superfície dos colóides, em contato com a fase líquida, para estas regiões.

O modelo proposto por RAIJ e PEECH (1972) visava caracterizar os solos através do ponto de carga zero (PCZ). A sua interpretação restrita a este valor, indicava o sinal da carga em excesso na superfície dos colóides, e a sua situação quanto a adsorção de cátions ou ânions, em relação ao pH do solo.

O estudo do comportamento eletroquímico dos solos foi aperfeiçoado e surgiram novas terminologias, porém sempre enfatizando a aplicação de um modelo matemático dependente do valor do PCZ, e de vários outros parâmetros físico-químicos, muitas vezes empíricos.

A falta de padronização na terminologia, devido ao conflito de definições, tornava a interpretação difícil e confusa. Assim, SPOSITO e SCHINDLER (1987) reorganizaram os conceitos aplicando a teoria de complexação de superfície, tentando padronizar os termos usados no estudo das cargas de superfície.

Primeiramente definiu-se os componentes de carga de superfície, relacionando a origem da carga, a atividade do grupo funcional e o tipo de complexo formado com íons em solução. Desta maneira surgiram compartimentos interativos que mantêm a eletroneutralidade de sistema, pela relação ($\sigma_O + \sigma_H + \sigma_{EE} + \sigma_{EI} + \sigma_D = 0$).

O σ_O refere-se a carga estrutural conhecida como carga permanente, expressiva em argilominerais, o σ_H refere-se a atividade do hidrogênio em grupos funcionais com hidroxila, também conhecida como carga variável característica dos óxidos (goethita e gibbsita, etc.) e matéria orgânica. O σ_{EE} representa os complexos do tipo esfera externa, ou seja íons adsorvidos a superfície com raio de hidratação (e. g., K^+) e σ_{EI} os complexos do tipo esfera interna, ou íons intimamente adsorvidos à superfície sem a presença de raio de hidratação (e. g., Al^{3+}).

Finalmente σ_D que representa os íons presentes na camada difusa e promovem o balanço de carga, mantendo a partícula neutra.

Posteriormente foram definidos os pontos de carga zero, ou seja, valor de pH no qual pelo menos um componente de carga desaparece, assim temos o ponto de carga zero (PCZ), onde ($\sigma_O + \sigma_H + \sigma_{EE} + \sigma_{EI} = 0$); ponto de carga líquida zero (PCLZ), onde ($\sigma_{EE} + \sigma_{EI} + \sigma_D = 0$) e ponto de carga protônica líquida zero (PCPLZ), onde ($\sigma_H = 0$)

A partir da sua utilização pioneira por RAIJ e PEECH (1972), o ponto de efeito salino protônico zero (PESPZ), onde ($\partial\sigma_H/\partial I = 0$), tem sido amplamente empregado no estudo de cargas, uma vez que obtido o valor do PESPZ calcula-se a carga de superfície. Embora não se enquadre em nenhuma definição de PCZ propostas por SPOSITO e SCHINDLER (1987), pois o PESPZ é obtido através de titulação potenciométrica, considerando o valor do pH no qual ocorre o cruzamento entre as curvas de titulação, com um mesmo eletrólito em diferentes forças iônicas.

Outro método empregado na determinação indireta da carga iônica foi proposto por SCHOFIELD (1949), não dependia de modelos matemáticos complicados e fornecia o comportamento iônico da suspensão, considerava o pH, força iônica e natureza do eletrólito índice, porém por consistir de experimentos de troca iônica, foi mais aplicado em solos ricos em argilominerais com carga estrutural, e quando em solos com componentes anfóteros visava a determinação do PCLZ.

Com a modificação do método clássico de Schofield, adaptado à teoria de complexação de superfície, PEIXOTO (1995) enfatizou a determinação do excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida (Δq), e a avaliação do seu comportamento. Foi dada ênfase a este componente de carga por estar mais diretamente relacionado com a troca de íons, pois é definido como resultado da interação ($\sigma_{EE} + \sigma_{EI} + \sigma_D = \Delta q$), e pelo seu comportamento depender do pH e força iônica da solução, está relacionado com a composição da solução e consequentemente às práticas aplicadas de correção do solo e adubação.

Se o método empregado na determinação do Δq for sensível o suficiente para detectar as variações do manejo agrícola, ao interpretarmos o comportamento do Δq poderemos planejar com maior eficiência as estratégias de manejo, a fim de otimizar o fenômeno de retenção e troca de íons, com aplicação na fertilidade do solo.

O objetivo deste trabalho foi aplicar os conceitos da equação de balanço de cargas para interpretar o comportamento do Δq com a variação do pH (4, 5, 6 e 7) e da força iônica (0,01 e 0,001 mol kg⁻¹), usando LiCl como eletrólito índice, assim como avaliar a sua interação com a quantidade (preparo do solo e profundidade de amostragem) e fonte (sucessões de culturas e floresta nativa) de matéria orgânica, num Latossolo Vermelho Distroférico típico, muito argiloso e caulínico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 TEORIA DA DUPLA CAMADA DIFUSA

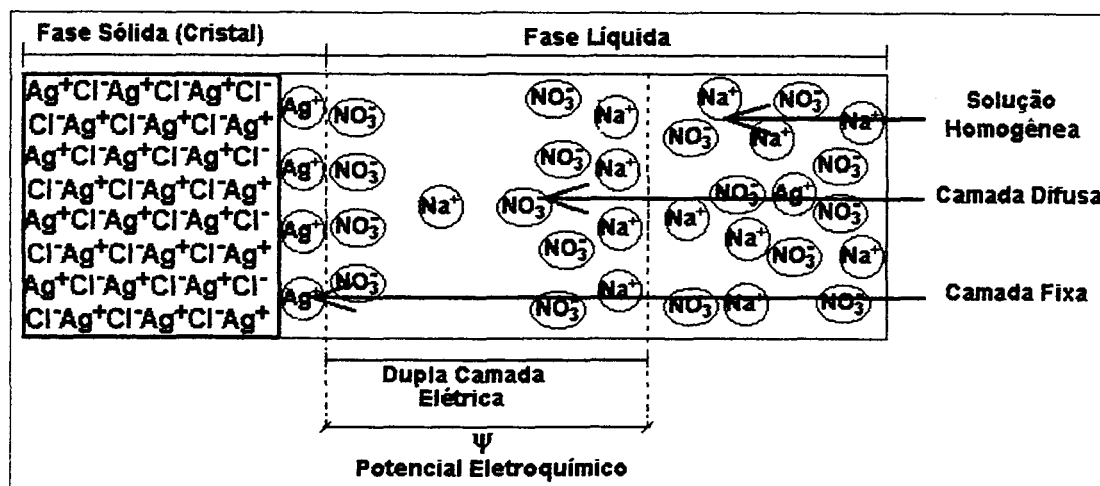
Quando em contato com soluções eletrolíticas, os colóides (partículas com diâmetro entre 10^{-3} e 10^{-6} mm) podem desenvolver a peculiar resposta a aplicação de um campo elétrico externo, se forem partículas naturalmente dotadas de carga, ou se ocorrer a polarização por indução, migrando para o eletrodo com carga oposta à de sua superfície (PARKS, 1965; PARKS e BRUYN, 1962).

O comportamento eletroquímico é estudado e conceituado pela físico-química, que através da modelagem matemática tenta descrever e prever os fenômenos da interface sólido-solução, para isso foram usados sistemas coloidais específicos e homogêneos.

O sistema com cristais de sais de prata foi muito empregado, pela praticidade de obtenção. A mistura de soluções diluídas de nitrato de prata e cloreto de sódio produz precipitados de cloreto de prata com carga de superfície positiva (excesso de AgNO_3), ou negativa (excesso de NaCl), conforme as condições para precipitação.

A figura 1 é a representação de um cristal com excesso de carga de superfície positiva, em contato com solução de NaNO_3 . O sólido AgCl foi precipitado com leve excesso de AgNO_3 e adsorveu preferencialmente íons Ag^+ , que se alojaram à superfície do cristal em posições adjacentes aos íons Cl^- . Assim os íons Ag^+ estão ligados por forças químicas idênticas às que ocorrem na rede cristalina formando uma camada intimamente próxima que passa a ser considerada parte do sólido e gera o excesso de carga positiva (OHLWEILER, 1982).

FIGURA 1 – ESQUEMA DA DUPLA CAMADA DIFUSA EM PERFIL, COM ADSORÇÃO ESPECÍFICA DE Ag^+ GERANDO EXCESSO DE CARGA POSITIVA



FONTE (Adaptado de OHLWEILER, 1982)

Deste modo, os cristais com excesso de carga positiva originam uma condição de heterogeneidade na solução imediatamente em torno da partícula. Esta região da solução contém íons com carga oposta em suficiente excesso para contrabalançar a carga da superfície. Ao desenvolvimento desta camada opõe-se a difusão dos íons na tendência de homogeneização da concentração, assim a alta concentração de contra-íons próxima à partícula decresce até um valor mínimo, a medida que a distância da superfície aumenta, enquanto os íons com carga de mesmo sinal da partícula tem comportamento inverso (RAIJ, 1986).

O conjunto de íons adsorvidos e íons difusos, presentes em quantidades equivalentes e em equilíbrio em uma região restrita da solução, formam o que é conhecido como dupla camada elétrica ou dupla camada difusa, que envolve as partículas (RAVINA e GUR, 1978). Entre a linha que separa a dupla camada de íons adsorvidos à superfície e os de carga oposta difusos, de um lado, com o seio da solução, de outro, há uma diferença de potencial, denominado potencial eletroquímico (ψ) (SIQUEIRA, 1985).

O tratamento matemático para dupla camada foi desenvolvido por GOUY (1910, 1917) e por CHAPMAN (1913). Aplicando-se as equações de Poisson e Boltzmann este tratamento teórico resultou na relação para densidade de carga líquida da superfície:

$$\sigma_G = (2\eta\epsilon KT / \pi)^{1/2} \sinh (ze\psi_0 / 2KT) \quad (1)$$

Onde: η é a concentração do eletrólito, ϵ constante dielétrica, K constante de Boltzmann, T temperatura absoluta, z valência do contra-íon, e carga do elétron e ψ_0 potencial na superfície.

O modelo de Gouy-Chapman é aplicável em suspensões com potencial de superfície e concentração eletrolítica baixos. Esta restrição deve-se à equação exponencial considerar os contra-íons como pontos de carga, e que seu tamanho é negligenciável permitindo uma íntima aproximação da superfície (RAVINA e GUR, 1978).

Com estas observações STERN (1924), considerou o tamanho dos contra-íons, e que eles não poderiam aproximar-se da superfície até uma certa distância (δ), que correspondia a uma fina camada sem carga. Do plano (ψ_0) até este ponto (ψ_δ) o potencial (ψ) cai linearmente. A camada de Stern é considerada como um condensador molecular e a carga (σ_S) pode ser calculada pela equação de Gauss:

$$\sigma_S = (\epsilon'/4\pi\delta) (\psi_0 - \psi_\delta) \quad (2)$$

Sendo ϵ' a diabatividade na camada de Stern (IÑIGUEZ e VAL, 1982).

A partir deste ponto o potencial elétrico (ψ) diminui exponencialmente com a distância, similar ao modelo de Gouy-Chapmann.

Pela equação da densidade de carga líquida da superfície para as duas camadas ($\sigma = \sigma_S + \sigma_G$) podemos prever que o aumento da valência ou da concentração de íons, diminui a espessura da dupla camada. Consequentemente o valor absoluto das cargas será maior, segundo o princípio de que cargas adjacentes se cancelam quando a distância que as separa é inferior à espessura da dupla camada elétrica (RAIJ, 1973, 1986).

De acordo com RAVINA e GUR (1978) e BOLAN et al. (1999), a principal limitação dos modelos para dupla camada difusa é que são aplicáveis em suspensões homogêneas em condições apropriadas e específicas, além de depender de um grande número de informações eletroquímicas, conhecidas ou estipuladas. Contudo, com a leitura do potencial a teoria pode ser aplicada para prever várias propriedades do sistema coloidal, como a distribuição de íons e capacidade elétrica da dupla camada, a estabilidade da suspensão, equilíbrio de troca iônica, fenômenos eletrocinéticos, etc.

2.2 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE SUSPENSÕES DE SOLO

Os solos são constituídos de partículas com tamanho variado e distribuídas quantitativamente de maneira diversificada. Na fração argila ($<0,002$ mm), encontramos os colóides do solo, que apresentam comportamento eletroquímico.

As suspensões de colóides do solo são heterogêneas, pois trata-se de uma mistura de materiais com origem mineral e orgânica, reagem modificando o pH e promovem a troca de íons com soluções salinas. Provavelmente estes tenham sido os fenômenos que despertaram o interesse pelo estudo de comportamento eletroquímico das suspensões de solo.

Inicialmente foram utilizadas técnicas de titulação por neutralização na tentativa de caracterizar as suspensões, pois comportavam-se semelhantemente às soluções de compostos orgânicos com grupos ácidos, como os carboxílicos. Porém as constantes de dissociação dos grupos funcionais das argilas não resultaram em um parâmetro eficiente para sua caracterização.

Deste modo SCHOFIELD (1949), propôs um procedimento experimental para medir indiretamente a carga eletroquímica líquida de argilas em suspensão, conhecendo-se a concentração do eletrólito e induzindo valores de pH.

Considerava que o excesso de cátions livres em relação aos ânions livres devia-se à presença de cargas negativas na superfície das argilas, cuja origem foi classificada em “permanente”, ou seja não variavam com o pH, e “variáveis”. Este método foi utilizado principalmente em solos ricos em minerais com carga permanente.

O método proposto por SCHOFIELD (1949) visava saturar a amostra com íons índice após a extração dos cátions trocáveis, seguindo uma etapa de equilíbrio da força iônica e indução à valores de pH. Na seqüência os íons índice eram extraídos por outra solução salina concentrada e calculava-se indiretamente o excesso de carga pela diferença entre cátions e ânions no extrato, para cada valor de pH de equilíbrio. Este é o princípio para se obter o ponto de carga líquida zero (**PCLZ**), considerando-se a nomenclatura definida por SPOSITO e SCHINDLER (1987), cujo termo será utilizado daqui para frente.

A tentativa de aplicar a teoria da dupla camada reversível em suspensões de solo ricas em óxidos de metais, foi feita por RAIJ e PEECH (1972), neste trabalho pioneiro, eles consideraram que o ponto de carga zero (PCZ) era o ponto de pH na interseção de curvas da titulação potenciométrica, obtido usando-se diferente força iônica e um mesmo eletrólito. Aplicando-se o valor do PCZ na relação de Nernst ($\psi_0 = 59 (\text{PCZ} - \text{pH})$) eles obtiveram o potencial elétrico da superfície e com este calcularam a carga líquida total ($\sigma = \sigma_s + \sigma_g$) com a equação (2) de Stern (σ_s) e equação (1) de Gouy-Chapman para os íons difusos (σ_g). Com base na nomenclatura definida por SPOSITO e SCHINDLER (1987) de agora em diante este PCZ será chamado de ponto de efeito salino protônico zero (**PESPZ**).

RAIJ e PEECH (1972) aplicaram o método de SCHOFIELD (1949) para determinar a adsorção dos íons índice em três solos ricos em óxidos e caulinita. A magnitude da carga aumentou na seguinte ordem de eletrólitos $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgSO}_4$, sendo que o acréscimo no pH causou aumento na adsorção dos cátions e diminuiu a de ânions, e o aumento na concentração também aumentou a magnitude das cargas. O PCLZ foi mais baixo do que o PESPZ nos horizontes A e semelhante nos horizontes B. Independente da mineralogia o acréscimo de matéria orgânica contribuiu para baixar o PCLZ.

RAIJ e PEECH (1972), também observaram que a matéria orgânica fez o PESPZ baixar, ao comparar as amostras do perfil (horizontes A_p e B_2). Para amostras com diferente mineralogia o PESPZ foi mais alto quanto maior a concentração de óxidos de ferro e gibbsita, e tendeu a baixar com a presença de argilominerais que carregam carga estrutural. Aplicando-se a teoria da dupla camada eles obtiveram a distribuição da carga elétrica, e concluíram que a magnitude da

carga foi afetada pelo pH e atividade do eletrólito (NaCl).

MORAIS et al. (1976) estudaram as características de carga de diversos solos do Brasil aplicando o método de SCHOFIELD (1949). Usaram diferentes eletrólitos (KCl, K₂SO₄, MgSO₄, MgCl₂ e MgSO₄) a 0,05 e 0,2 eq L⁻¹. A magnitude das cargas seguiu a ordem KCl < MgCl₂ < K₂SO₄ < MgSO₄ para ambas as concentrações. A matéria orgânica aumentou a magnitude das cargas nos solos com mineralogia homogênea. O PCLZ foi afetado pela matéria orgânica, mineralogia e natureza do eletrólito, mas não foi afetado pela concentração.

PAVAN et al. (1985) determinaram a distribuição de cargas pelo método de SCHOFIELD (1949) com KCl 0,2 eq L⁻¹ e encontraram valores de PCLZ 2,7 e 3,5 para um grupo de *Oxisols* e *Ultisols* respectivamente. Em todos os solos predominava caulinita na mineralogia, associaram o baixo valor de PCLZ dos *Oxisols* ao elevado conteúdo de matéria orgânica.

Na época uma nova proposta para sistemas coloidais mistos foi formulada por UEHARA e GILLMAN (1980), conhecida como modelo híbrido. Este modelo foi utilizado para determinar a densidade de carga total da superfície ($\sigma_T = \sigma_C + \sigma_V$). Consideraram as cargas sempre constantes (σ_C) provenientes das imperfeições estruturais (substituições isomórficas e arestas quebradas), e aquelas dependentes da atividade dos íons determinadores de potencial (σ_V).

A densidade de carga variável de superfície (σ_V) foi calculada a partir do potencial elétrico da suspensão aplicando-se a relação de Nernst, junto com a teoria da dupla camada difusa, pela equação resumida:

$$\sigma_V = 1,67 \times 10^{-6} \cdot n^{1/2} \cdot (pH_0 - pH) \quad (3)$$

E a equação para σ_T tornara-se:

$$\sigma_T = \sigma_C + (1,67 \times 10^{-6} \cdot n^{1/2} \cdot (pH_0 - pH)) \quad (4)$$

O pH₀ por eles definido passou a significar o valor de PCZ obtido na titulação potenciométrica e determinava que $\sigma_V = 0$. O valor de pH no qual σ_C e σ_V se anulam têm-se $\sigma_T = 0$, que foi chamado de ponto de carga líquida zero (PCLZ).

Assim quando o pH estava no pH_0 , então $\sigma_v = 0$, e a equação $\sigma_T = \sigma_C + \sigma_v$ permitia calcular a σ_C .

Neste trabalho UEHARA e GILLMAN (1980) também tentaram definir alguns termos como:

- a) pH_0 , valor do pH no qual a carga variável líquida da superfície resultante da adsorção dos íons determinadores de potencial H^+ e OH^- é zero, sendo o ponto de interseção das curvas de titulação potenciométrica para um eletrólito com várias concentrações (ou PESPZ atualmente);
- b) PCLZ, valor do pH no qual a carga total iônica líquida da superfície de um sistema heterogêneo é zero ou a adsorção de cátions a partir de um eletrólito indiferente é igual a de ânions;
- c) PIE, valor do pH no qual a carga sobre o plano que separa a camada de Stern e a camada difusa é zero. Na ausência de adsorção específica na camada de Stern, ($PIE = pH_0$) em um sistema puro de cargas variáveis;
- d) Adsorção Específica, é a adsorção de íons como Ca^{2+} ou SO_4^{2-} dentro da camada de Stern, porém excluindo a de íons como $H_2PO_4^-$.

O fato de íons não serem adsorvidos com a mesma força pelas cargas negativas dos colóides, já havia sido explicada por SHAINBERG e KEMPER (1967) pelo raio de hidratação dos cátions, pelas variações de tamanho e forma dos íons, pela forma de distribuição de cargas na superfície dos colóides e pela estrutura dos sítios de troca onde os íons são adsorvidos (BOLT, 1960).

No estudo da carga variável de um *Andept* (*Typic Dystrandept*) do norte da Espanha, IÑIQUEZ e VAL (1982), utilizaram o método de RAIJ e PEECH (1972), o PESPZ foi afetado pela matéria orgânica, apresentando valor mais baixo no horizonte A do que no C, e a distribuição da carga líquida indicou que a magnitude da carga foi afetada pelo pH e atividade do eletrólito (NaCl). Também observaram que houve dissolução de Al, Si, Fe, K e Mg principalmente na faixa ácida da titulação, necessitando de correção ao aplicar a equação de Stern, que é condicionada a presença de somente adsorção não específica.

O PESPZ para um "Latossolo Vermelho Amarelo álico", textura argilosa da região de Viçosa aumentou em profundidade provavelmente pelo decréscimo na matéria orgânica, porém não foi afetado pela cobertura vegetal: *Eucaliptus* spp.,

Pinus spp. com 17 anos de cultivo e Mata secundária (COSTA et al., 1984).

SIQUEIRA et al. (1990a) verificaram que o tempo de equilíbrio durante o experimento de titulação potenciométrica pode afetar a carga elétrica de solos ricos em óxidos, embora não afete o PCZ. Neste caso o PCZ foi a interseção-y do gráfico de ($\text{pH}_{0,05} - \text{pH}_{0,002}$) versus $\text{pH}_{0,002}$ (UEHARA e GILLMAN, 1981). Definiram que esta etapa não deve ultrapassar 24 horas, para evitar a interferência da oxidação-redução da matéria orgânica.

SIQUEIRA et al. (1990b) obtiveram alta correlação entre o conteúdo de carbono e o PCZ ao longo do perfil, para seis Latossolos do Brasil com textura variando de argilosa a muito argilosa. A incorporação de resíduos de fontes culturais diferentes, durante 6 anos para um dos Latossolos, provocou a redução do PCZ na superfície, porém não houve correlação com o natureza do resíduo orgânico.

SIQUEIRA et al. (1990c) atribuíram o erro analítico em experimentos de titulação potenciométrica, devido à solubilização de cátions metálicos como Al^{3+} principalmente nos horizontes subsuperficiais, para pontos de pH ácidos da titulação. Segundo eles este efeito não foi expressivo no horizonte A, provavelmente pela formação de complexos organometálicos com a matéria orgânica.

CHAVES e TRAJANO (1992) estudaram o horizonte Ap de seis solos diferentes da Paraíba, com textura e conteúdo de matéria orgânica variados, encontraram valores de PESPZ inferior ao pH do solo indicando que todos apresentaram excesso de carga negativa.

PÉREZ et al. (1993) tentaram obter inter-relações entre propriedades químicas de vários "Podzólicos Vermelho-Amarelos" de argilas de baixa atividade para fins de diagnóstico de horizontes subsuperficiais. O PESPZ indicou a predominância de minerais com carga dependente, e segundo GALLEZ et al. (1976), a relação molar ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) próximo a 3,5 indica a presença de caulinita, fato enfatizado pelos valores encontrados por PÉREZ et al. (1993), entre 1,8 a 2,0.

No estudo de vários solos ALLEONI e CAMARGO (1994) obtiveram valores de PESPZ menor que o valor do pH para amostras superficiais e ricas em matéria orgânica. Porém em subsuperfície de alguns Latossolos o pH do solo foi inferior ao PESPZ indicando o excesso de carga positiva, e ocorreu correlação positiva do PESPZ com o teor de gibbsita e negativa com a relação molar ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$).

2.3 COMPONENTES DE CARGA DE SUPERFÍCIE

Diante da falta de terminologia adequada devido a diversidade de definições, métodos experimentais sem um padrão comum e aplicáveis principalmente em sistemas coloidais homogêneos, bem como a dependência de parâmetros físico-químicos conhecidos ou estipulados, o que tornava a interpretação difícil e confusa, houve uma reorganização conceitual baseada no tipo de adsorção de íons na interface.

Os sítios de carga foram definidos como grupos funcionais da superfície (GFS), sendo mais importantes os sítios de troca das imperfeições estruturais dos argilominerais e as hidroxilas de compostos orgânicos e inorgânicos.

Desta maneira a adsorção passou a ser considerada como o acúmulo de material na interface, porém sem o desenvolvimento de uma estrutura molecular tridimensional (SPOSITO e SCHINDLER, 1987), e os complexos de superfície poderiam formar-se de três maneiras.

Pela adsorção de íons com amplo raio de hidratação, por exemplo cátions monovalentes solvatados, com pelo menos uma camada de moléculas de água o separando do grupo funcional de superfície. Caracterizam o complexo de superfície do tipo esfera externa, não são considerados os íons determinadores de potencial H^+ e OH^- , e fazem surgir a densidade de carga de superfície referente ao **Componente de Carga Líquida dos Complexos de Esfera Externa (σ_{EE})**.

Os complexos de superfície do tipo esfera interna, referem-se a pequenos íons ou moléculas, com exceção do H^+ e OH^- , diretamente adsorvidos ao grupo funcional de superfície ou seja sem a presença da camada de hidratação, que resultam na densidade de carga de superfície do **Componente de Carga Líquida dos Complexos de Esfera Interna (σ_{EI})**.

A força da ligação neste tipo de complexo, além de simples atração eletrostática pode ter alta covalência e em casos específicos caracterizar uma nova molécula, a partir da qual o íon adsorvido passa a ser parte do sólido (ex.: PO_4^{3-} com Fe^{3+} da Goethita).

O terceiro tipo de íons adsorvidos refere-se aos íons presentes na camada difusa. Como as suspensões de partículas sempre são eletricamente neutras, deve

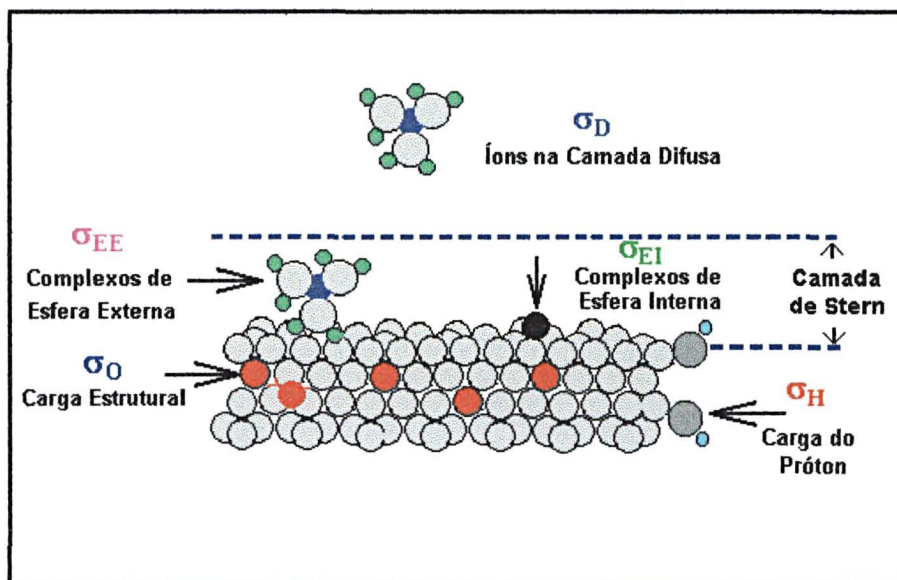
haver uma nuvem de íons os quais tem movimento livre na solução da interface, porém intimamente próxima da superfície, o suficiente para criar uma densidade de carga e neutralizar o excesso de carga, este balanço é dado pelo **Componente de Carga dos Íons na Camada Difusa (σ_D)**.

Os complexos de esfera externa e a nuvem de íons difusos também são chamados de ligações de adsorção não específica.

Os complexos de esfera interna, de adsorção específica com alta afinidade (alto grau de covalência) e baixa afinidade (maior caráter eletrostático ou até uma baixa covalência), devido a estreita afinidade eletrônica entre os íons e o GFS.

A partir desta relação entre as espécies químicas e os GFS, que permitiu conceituar os componentes de carga da superfície das partículas (representados na figura 2), foi gerado um modelo genérico aplicável a qualquer interface desde que apresentasse colóides com carga, sem a dependência de equações matemáticas e informações detalhadas da região interfacial.

FIGURA 2 – COMPONENTES DE CARGA DE SUPERFÍCIE



FONTE: SPOSITO (1989a)

NOTA: Adaptado da Teoria da Complexação de Superfície

O modelo baseia-se na eletroneutralidade do sistema e é representado pela seguinte equação de balanço:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{EI} + \sigma_{EE} = -\sigma_D \quad (5)$$

O **Componente de Carga Estrutural Permanente** (σ_0), representa a densidade de carga superficial resultante das imperfeições estruturais, e não depende da atividade dos íon determinadores de potencial. Muito comum nos argilominerais sendo mais abundante naqueles com camadas 2:1 e 2:2, também com certa expressão nos argilominerais 1:1 e sesquióxidos dos solos muito intemperizados (SCHWERTMANN e HERBILLON, 1992).

A determinação deste componente foi calculada inicialmente a partir da interpretação matemática do modelo para dupla camada (UEHARA e GILLMAN, 1980), dando-se ênfase ao ponto de cruzamento entre as curvas da titulação potenciométrica para um eletrólito de fundo com diferentes concentrações, como valor essencial para o cálculo.

A partir da equação de balanço é possível calculá-la quando o componente de carga do próton desaparece ($\sigma_H = 0$). A carga permanente refere-se ao excesso de carga iônica, desta maneira:

$$\sigma_0 = -(\sigma_{EI} + \sigma_{EE} + \sigma_D) \quad \text{ou} \quad \sigma_0 = -\Delta q \quad (6)$$

segundo o primeiro teorema para PCZ (SPOSITO, 1989b, 1992), porém também depende de experimentos de titulação potenciométrica.

A medida indireta do σ_0 por experimentos de adsorção, considera que cátions como o Cs^+ são adsorvidos com especificidade nas cavidades ditrigonais siloxane nos minerais de argila 2:1, formando complexos de esfera interna intensificados após tratamento alcoólico e térmico. Assume-se também que o Cs^+ adsorvido ionicamente é facilmente substituído por uma solução concentrada com Li^+ , deste modo o Cs^+ remanescente deslocado com NH_4NO_3 representa a carga estrutural (ANDERSON e SPOSITO, 1991).

O **Componente de Carga Líquida do Próton** (σ_H), representa a densidade de carga superficial proveniente do excesso de mols de H^+ ou mols de OH^- , complexados na superfície dos colóides, com exceção dos prótons encontrados na camada difusa, cuja fonte são:

- a) os grupos funcionais aluminol ($-AlOH$) e silanol ($-SiOH$) em argilominerais como a caulinita e em óxidos de Alumínio (Gibbsita);
- b) nos grupos funcionais ferrol dos óxidos de Ferro (Goethita e Hematita), nas hidroxilas com coordenação simples, dupla e tripla;
- c) em grupos orgânicos principalmente os carboxílicos e fenólicos do húmus.

A força de ligação nos minerais depende da intensidade da ligação covalente entre o metal e o oxigênio, e no orgânico da estrutura do radical (MCBRIDE, 1989), sendo também influenciada pela força iônica da solução.

O $\sigma_{H, APAR.}$ (aparente) é determinado em suspensões de partículas por titulação potenciométrica com a força iônica, composição, temperatura e pressão fixos e pré determinados, a partir do excesso de prótons aparente $\delta_{nH, APAR.}$:

$$\delta_{nH, APAR} = ((C_{H^+} - C_{OH^-}) + ([OH^-] - [H^+])) \cdot V_{SOL} \quad (7)$$

Onde:

C_{H^+} Concentração do ácido forte adicionado;

C_{OH^-} Concentração da base forte adicionada;

$[OH^-]$, $[H^+]$ Concentração de hidroxilas e hidrogênio livres na suspensão;

V_{SOL} Volume de extrato.

O excesso inicial de prótons na superfície δ_{nH} , geralmente é desconhecido experimentalmente, portanto para se obter o seu valor absoluto pode-se considerar como valor de referência o valor do $\sigma_{H, APAR.}$ no PCPLZ (CHARLET e SPOSITO, 1987; SPOSITO, 1989b, 1992).

O $\sigma_{H, APAR.}$ (no PCPLZ) é calculado com experimento de adsorção, seguindo o teorema 1 do PCZ, onde ($\sigma_0 = -\Delta q$) quando $pH = PCPLZ$, ou seja, ($\sigma_H = 0$).

Consequentemente o valor de σ_H (absoluto), em certo pH e força iônica (I), é definido como a diferença do valor aparente naquele pH e I, e o $\sigma_{H, APAR.}$ no PCPLZ:

$$\sigma_H (\text{absoluto}) = \sigma_{H, APAR.} - \sigma_{H, APAR.} (\text{no PCPLZ}) \quad (8)$$

Por outro lado, os complexos de superfície (σ_{EI} , σ_{EE} , σ_D) representam o excesso de carga iônica líquida:

$$\Delta q = \sigma_{EI} + \sigma_{EE} + \sigma_D \quad (9)$$

A determinação da CTC total, que está relacionada aos ($\sigma_{EI} + \sigma_{EE}$), geralmente emprega técnicas de troca iônica com soluções salinas concentradas, como o método de CHAPMAN (1965), onde determina-se no extrato os íons deslocados e calcula-se a capacidade de troca total. Semelhantemente outro processo consiste em saturar as amostras com íons índice após a extração dos íons “nativos”, seguindo o deslocamento por um eletrólito extrator, é comum o uso de soluções como Acetato de Sódio, Acetato de Amônio, Cloreto de Bário, etc., sempre tamponadas para pH 7,0 ou 8,0. Estes métodos surgiram em regiões onde predominam minerais com carga estrutural, porém foram mundialmente empregados (RAIJ e PEECH, 1972).

A determinação do Δq emprega experimento de adsorção semelhante ao de SCHOFIELD (1949), isto torna o método simples e menos sujeito a erros.

O comportamento do Δq está mais relacionado com a troca de íons (CTC e CTA) e como depende das condições da solução como pH e força iônica, aparenta ser o componente de carga que melhor representa as situações de correção e adubação aplicadas ao solo.

Ainda temos que a densidade de carga de superfície intrínseca (σ_{in}) da partícula é (observar definições na figura 2):

$$\sigma_{in} = \sigma_0 + \sigma_H \quad (10)$$

E a densidade de carga de superfície na camada de Stern (σ_s):

$$\sigma_s \equiv \sigma_{EI} + \sigma_{EE} \quad (11)$$

A densidade de carga líquida total da partícula (σ_p) pode então resultar:

$$\sigma_p \equiv \sigma_{in} + \sigma_s \quad (12)$$

E para obedecer o princípio da eletroneutralidade, finalmente temos:

$$\sigma_p + \sigma_D = 0 \quad (13)$$

A equação (13) representa o balanço de cargas de superfície e pode ser aplicada tanto em suspensões homogêneas como sistemas mistos.

2.4 "PONTOS DE CARGA ZERO"

Os pontos de carga zero, ocorrem quando um ou mais componentes de carga de superfície desaparecem, com temperatura, pressão e composição da solução fixos, para um valor de pH (SPOSITO e SCHINDLER, 1987; SPOSITO, 1989b, 1992).

O ponto de carga zero (PCZ) ocorre no valor de pH onde ($\sigma_p = 0$) e pode ser determinado pela coincidência do valor de pH no qual os colóides não respondem a aplicação de um campo elétrico, e todos os íons adsorvidos estão imobilizados em complexos de superfície quando a mobilidade eletroforética (u) das partículas é nula é também denominado de Ponto Isoelétrico (SPOSITO, 1992). Mais genericamente, pelo valor de pH no qual ocorre o balanço de cargas em uma suspensão de partículas.

O ponto de carga zero que está mais relacionado com a troca de íons é o ponto de carga líquida zero (PCLZ), que ocorre quando o pH é tal que ($\Delta q = 0$), (SPOSITO e SCHINDLER, 1987).

O ponto de carga zero obtido por experimentos de titulação potenciométrica pelo valor de pH no qual ocorre o cruzamento entre as curvas é amplamente utilizado no estudo de solos, porém não satisfaz a definição do ponto de carga protônica líquida zero (PCPLZ), pois não condiciona necessariamente o desaparecimento de σ_H .

Portanto é melhor definido como um ponto de efeito salino protônico zero (PESPZ), ou seja é o ponto de pH no qual $(\partial\sigma_H/\partial I = 0)$ (SPOSITO e SCHINDLER, 1987). Nota-se que sua relação com os componentes de carga é confusa. Da mesma forma o ponto de efeito salino iônico zero ou valor de pH onde $(\partial\Delta q/\partial I = 0)$ refere-se ao valor de pH no qual as curvas de titulação potenciométrica, para o mesmo eletrólito com diferente força iônica, na determinação do Δq , se cruzam.

Por outro lado para estudos de fertilidade do solo a caracterização de um ou mais ponto de carga zero limita-se a interpretação de um valor fixo, enquanto o comportamento dos componentes de carga, principalmente os relacionados a troca de íons permite a interpretação em faixas de pH e força iônica, possibilitando o estudo mais amplo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 CARACTERÍSTICAS DO LOCAL E SOLO

A origem das amostras foi um experimento de campo, instalado na sede do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), situado em Londrina - PR, cujas principais características do local estão apresentadas na tabela 1.

Este experimento era conhecido por "Igrejinha" e visava avaliar diferentes sistemas de manejo do solo com sucessão/rotação de culturas, foi iniciado em 1976 e conduzido no delineamento experimental de blocos ao acaso com três repetições, com encerramento em 1998.

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS GERAIS DO LOCAL

CARACTERÍSTICAS	LONDRINA – PR
Latitude (Sul)	23° 23'
Longitude (Oeste)	51° 11'
Altitude (m)	570
Temperatura Média Anual (°C)	20,5
Precipitação Anual (mm)	1650
Clima (Classificação de Köppen)	Cfa ⁽¹⁾
Vegetação	FTD ⁽²⁾
Classificação do Solo	LVdf ⁽³⁾

FONTE: PEIXOTO (1995)

⁽¹⁾ Cfa, Clima mesotérmico subtropical úmido

⁽²⁾ FTD, Floresta Tropical Decidua

⁽³⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférico típico

O solo utilizado foi caracterizado e classificado como Latossolo Vermelho Distroférico típico, A moderado, textura muito argilosa, caulínítico, fase floresta tropical subperenifolia, relevo suave ondulado, derivado de basalto da região de Londrina - PR (EMBRAPA, 1984, p. 287; EMBRAPA, 1999).

O resumo da mineralogia do solo, determinada por PEIXOTO (1995), é apresentado na tabela 2.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA E MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA

(cm)	(g kg ⁻¹)						
PROFUNDIDADE	AREIA	SILTE	ARGILA	GIBBSITA	CAULINITA	VHE ⁽¹⁾	Fe ₂ O ₃ ⁽²⁾
3	50	100	850	70	610	100	220
10	50	110	840	80	570	130	220
50	30	80	890	70	590	100	240
150	20	150	830	60	580	110	240
250	20	160	820	80	560	110	250

FONTE: PEIXOTO (1995)

⁽¹⁾ VHE – Vermiculita com Hidróxido de Alumínio na entrecamada

⁽²⁾ Fe₂O₃ – Ferro solúvel em solução Ditionito-Citrato-Bicarbonato (DCB)

3.2 AMOSTRAGEM DO SOLO E CARACTERÍSTICAS DOS TRATAMENTOS

O solo foi coletado em outubro de 1999, nas paredes de trincheiras, gerando amostras das camadas 0-5; 10-20 e 240-260 cm de profundidade, no experimento "Igrejinha", em três parcelas dos tratamentos provenientes de três sistemas:

- (a) dois sistemas agrícolas, ambos com duas sucessões de culturas, trigo/soja (**TS**) e trigo/milho (**TM**):
 - (a1) sistema agrícola com preparo convencional do solo (**PC**), uma aração e duas gradagens;
 - (a2) sistema agrícola com plantio direto (**PD**);
- (b) sistema natural, sítio de floresta nativa (**FLORESTA**), próximo ao experimento (mesmo solo e relevo).

O trigo foi substituído por aveia preta a partir de 1996, nas sucessões de cultura dos sistemas agrícolas.

Agrupando os tratamentos do campo experimental, temos um resumo na tabela 3.

TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS DOS TRATAMENTOS DO CAMPO

SISTEMA	CAMADAS (cm)	DESCRIÇÃO
(TS) PC	0 - 5	Sistema agrícola com preparo convencional do solo e sucessão trigo - soja
(TS) PC	10 - 20	
(TS) PC	240 - 260	
(TM) PC	0 - 5	Sistema agrícola com preparo convencional do solo e sucessão trigo - milho
(TM) PC	10 - 20	
(TM) PC	240 - 260	
(TS) PD	0 - 5	Sistema agrícola com plantio direto e sucessão trigo - soja
(TS) PD	10 - 20	
(TS) PD	240 - 260	
(TM) PD	0 - 5	Sistema agrícola com plantio direto e sucessão trigo - milho
(TM) PD	10 - 20	
(TM) PD	240 - 260	
FLORESTA	0 - 5	Sistema natural com floresta nativa
FLORESTA	10 - 20	
FLORESTA	240 - 260	

3.3 ANÁLISES QUÍMICAS DO SOLO

Após coletadas, as amostras foram secas ao ar por 4 dias, passadas em tamis de 2 mm e armazenadas dentro de caixinhas de papel em ambiente arejado e seco, em seguida procedeu-se a análise química padrão das amostras seguindo o procedimento rotineiro do laboratório de solos do IAPAR (PAVAN, et al., 1992), conforme o resumo a seguir:

3.3.1 pH

O pH do solo foi determinado por potenciometria com eletrodo de vidro, em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ mantendo a relação 1:2,5 após agitação por 15 minutos e repouso de 30 minutos.

3.3.2 Acidez potencial

A acidez potencial (H + Al) foi determinada por estimativa através da leitura do pH de equilíbrio da amostra com solução SMP, após agitação por 20 minutos e descanso por uma noite e nova agitação por 10 minutos e repouso por 30 minutos.

3.3.3 Alumínio trocável

O Alumínio trocável foi determinado em extrato de KCl 1 mol L^{-1} mantendo-se a relação 1:10, após agitação por 15 minutos e repouso por uma noite, através da titulação de 20 mL do sobrenadante do extrato com NaOH $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e 3 gotas de azul de bromotimol 0,5 %.

3.3.4 Cálcio e Magnésio trocáveis

O Cálcio e Magnésio trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L^{-1} mantendo-se a relação 1:10, após agitação por 15 minutos e repouso por uma noite. O (Ca + Mg) foram determinados com 20 mL de extrato, adicionando solução tampão pH 7, titulando-se com EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, e 2 gotas de negro de eriocromo 0,5 % como indicador. O Cálcio foi determinado titulando-se 20 mL de extrato, com EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, adicionando solução tampão para Cálcio e 2 gotas de calcon 0,5 %. O Magnésio foi estimado pela diferença entre (Ca + Mg) e Cálcio.

3.3.5 Fósforo e Potássio disponíveis

O Fósforo e Potássio foram extraídos com uma mistura de ácidos (H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1} e HCl 0,05 mol L^{-1}), mantendo a relação 1:10, após agitação por 5 minutos e descanso por uma noite. O Potássio foi determinado por espectroscopia de emissão em chama de gás liquêfeito de petróleo (GLP), e o Fósforo por colorimetria através da redução com ácido ascórbico, dos fosfatos para fosfomolibdato.

3.3.6 Carbono orgânico total

O Carbono orgânico total (Ct) foi determinado com 1 cm^3 de amostra reagindo com 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,5 mol L^{-1} e 10 mL de H_2SO_4 concentrado, por 30 minutos, seguindo da adição de 50 mL de H_3PO_4 8,5 % e 0,5 mL de difenilamina 1%. O Ct foi determinado titulando-se a suspensão com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol L^{-1} , até a coloração verde e estimado pela diferença entre a titulação da prova em branco e da amostra, multiplicando-se pela concentração do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e pelo fator de correção da reação 0,3896.

3.3.7 Valor S, T e V

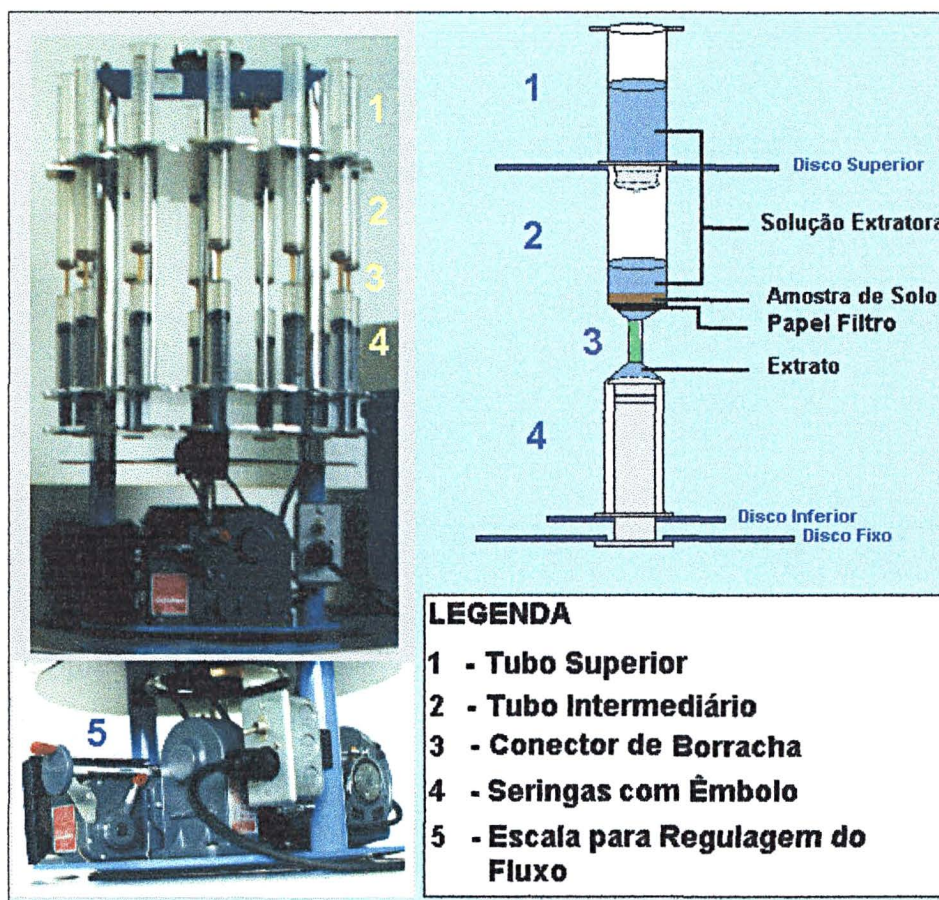
O valor S foi calculado somando-se Ca, Mg e K. O valor T foi calculado somando-se S com H e Al. O valor V é a porcentagem de Ca, Mg e K em relação a T, calculado pela relação $(S / T) * 100$.

3.4 MÉTODO

O método original foi desenvolvido para sucessivas centrifugações, isso tornava o procedimento lento e sujeito a perda de amostra (PEIXOTO, 1995), assim optou-se por um aparelho extrator controlado mecanicamente, desenvolvido para estudos de solos (HOLMGREN et al., 1977), que tem sido utilizado na determinação da CTC total de argilominerais (JAYNES e BIGHAM, 1986).

O aparelho é composto por dois discos tracionados por um mecanismo com rosca sem fim, acionado por um motor elétrico, e um disco inferior fixo. Os três discos possuem encaixes nas extremidades e permitem a montagem de 24 conjuntos para extração, observar a figura 3.

FIGURA 3 - EQUIPAMENTO EXTRATOR MECÂNICO E ESQUEMA DO CONJUNTO DE TUBOS E SERINGAS EXTRATORAS



O esquema de extração ilustrado na figura 3, consiste em conjuntos, compostos por um tubo superior, usado como reservatório de solução, um tubo intermediário no qual a solução goteja e passa através do solo, e uma seringa inferior, onde desliza um êmbolo tracionado pelos discos móveis, que garante o fluxo contínuo, independente da textura da amostra.

A velocidade do motor pode ser regulada, permitindo controlar o tempo da operação de acordo com o fluxo desejado.

Foi usado filtro de papel Whatman® com diâmetro médio de poros 2 μm para filtragem lenta, adaptado para o diâmetro do tubo intermediário, colocando-se duas chapas de filtro por amostra no interior do tubo, sob o solo.

O estudo de laboratório foi realizado no Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) – Polo Regional de Ponta Grossa.

A escala de concentração usada foi molalidade (mol kg^{-1}), mols de soluto por quilograma de solução, definida por CLEGG e WHITFIELD (1991), e não foi controlada a temperatura e pressão durante a extração. Em todos os procedimentos foram utilizados frascos plásticos (p. ex., polietileno) e água deionizada.

Cada extração consistiu na montagem de 24 conjuntos, deste modo as séries foram montadas com a disposição das amostras na seguinte sequência: (TS) PC; (TS) PD; (TM) PC; (TM) PD e FLORESTA (tabela 3), para uma profundidade (0-5, ou 10-20, ou 240-260 cm), com quatro pontos de pH (4,0; 5,0; 6,0 e 7,0) e respectivas provas em branco (B) para uma força iônica (0,01 ou 0,001 mol kg^{-1}), para três repetições por amostra, referentes às parcelas do experimento igreja.

O método de determinação dos componentes de carga de superfície (PEIXOTO, 1995) é uma modificação do método clássico de SCHOFIELD (1949), desenvolvido por CHARLET (1986), CHARLET e SPOSITO (1987), e adaptado por ANDERSON (1989), ANDERSON e SPOSITO (1992) e CHOROVER (1993). Envolve a medida simultânea da titulação potenciométrica descontínua e adsorção do eletrólito indiferente (adsorção não específica), com exceção de H^+ e OH^- , utilizando o equipamento extrator mecânico (BATISTA e PEIXOTO, 1999, 2000).

O procedimento metodológico consistiu de quatro etapas: (1) extração de cátions trocáveis e saturação com íons índice; (2) lavagem do excesso de sal e indução das condições de equilíbrio; (3) formação dos complexos de esfera externa em condições específicas de equilíbrio (força iônica e pH); e (4) extração total dos íons índice.

Por exemplo, nas figuras 4, 5, 6 e 7 temos o esquema do método ilustrando cada etapa para a força iônica de 0,01 mol kg^{-1} .

3.4.1 Estimativa do consumo de HCl 0,01 mol kg⁻¹ para ajustar o pH para 4,0

Colocou-se 1 g de cada amostra em frascos de plástico, adicionando 25 mL de LiCl na força iônica de trabalho (0,01 ou 0,001 mol kg⁻¹). Procedeu-se a titulação potenciométrica adicionando 0,5 mL de HCl 0,01 mol kg⁻¹ até o pH atingir 3,5 e através de um ajuste polinomial de 2º ordem (pH vs. HCl adicionado (mL)), calculou-se a quantidade de HCl necessária para ajustar o pH para 4,0.

3.4.2 Determinação do conteúdo de umidade (C_{um})

Utilizando-se 1 g de massa úmida (M_u) de cada amostra inclusive filtro, calculou-se o conteúdo de umidade após a secagem em estufa com 105 °C até a amostra atingir massa constante (M_s), pela fórmula $C_{um} = (M_u - M_s) / M_s$ (EMBRAPA, 1979).

3.4.3 ETAPA (1) - Extração de cátions trocáveis e saturação com íons índice

Como podemos observar na figura 4, a finalidade desta etapa foi promover a substituição de íons naturalmente adsorvidos na amostra (I), usando-se a solução de íons índice com força iônica elevada. Como trata-se de Lítio e Cloro assumiu-se que o sistema de troca iônica passou a ser formado por complexos de esfera externa após a substituição (II).

3.4.3.1 Preparo das pastas de solo saturadas com LiCl 0,5 mol kg⁻¹

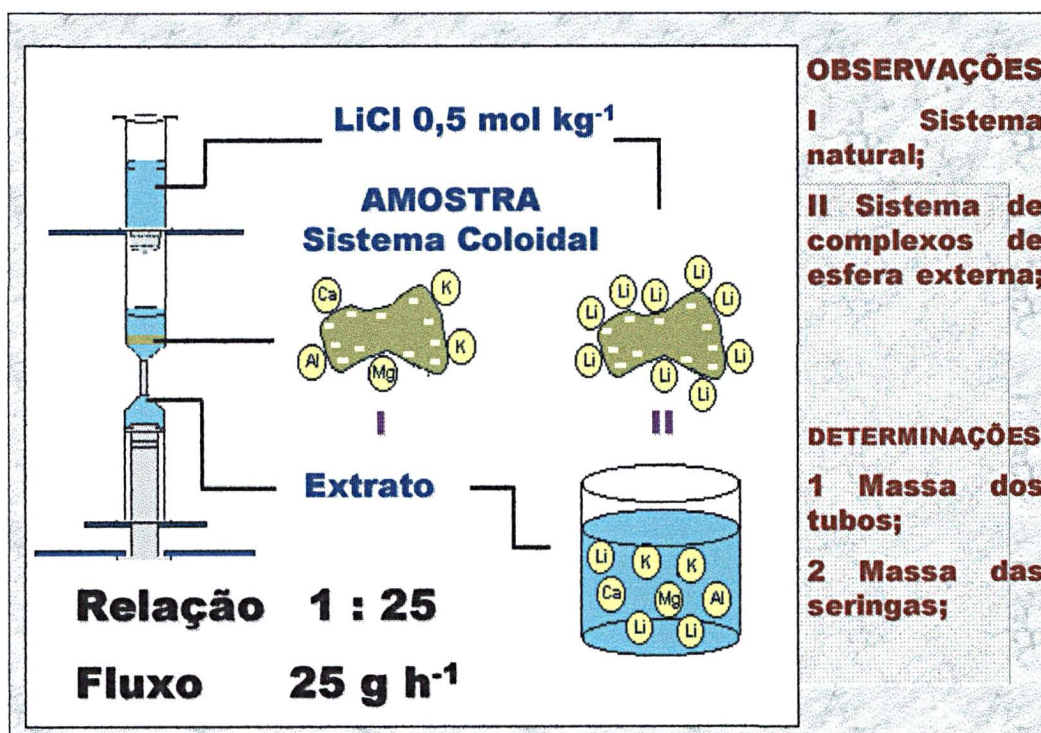
Foram preparadas planilhas contendo as informações do experimento, para o registro dos dados. Determinou-se a massa de 24 tubos intermediários e de 24 seringas com êmbolo. Colocou-se 1 g de amostra obedecendo a sequência citada na seção 3.4, nos tubos intermediários, deixando uma como branco. O conjunto foi acoplado aos discos do aparelho, unindo-os por tubos de borracha (observar a figura 3).

Adicionou-se 5 mL de LiCl 0,5 mol kg⁻¹ pH 5,5 (pH da solução) no tubo intermediário com amostra. Acoplou-se o tubo superior adicionando-se mais 20 mL para manter a relação solo extrator (1 : 25).

A velocidade de fluxo de 25 g h⁻¹ foi regulada mantendo-se ± 48 mm na escala do aparelho, e após 1 h 10 min as seringas foram retiradas, sendo determinada a massa (seringa + extrato). O conteúdo foi transvasado para frascos de plástico e armazenado.

Não foi feita a análise dos elementos no extrato de saturação.

FIGURA 4 - ETAPA (1) EXTRAÇÃO DOS CÁTIOS TROCÁVEIS E SATURAÇÃO DA AMOSTRA COM ÍONS ÍNDICE



3.4.4 ETAPA (2) - Lavagem do excesso de sal e indução das condições de equilíbrio

3.4.4.1 Lavagem do excesso de íons da saturação e redução do pH para próximo ao de campo

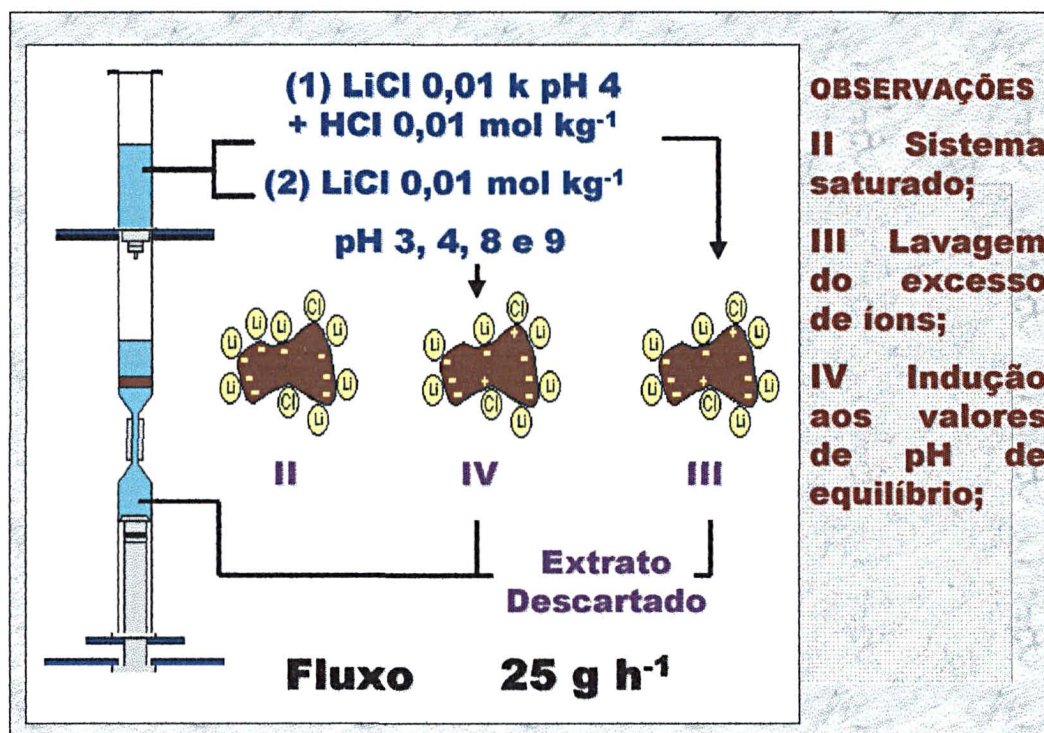
Os tubos superiores e seringas inferiores foram substituídos por outros lavados e esterilizados. Adicionou-se 10 mL de LiCl/HCl ($0,01$ ou $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$ e pH 3,5-4,0) no tubo intermediário e 15 mL nos tubos superiores, mais a quantidade de HCl $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ necessária para trazer o pH da amostra para 4,0. O fluxo de extração permaneceu 25 g h^{-1} e após 1 h 10 min as seringas foram retiradas descartando-se o extrato.

3.4.4.2 Indução aos valores de pH de equilíbrio

Os tubos superiores e seringas inferiores foram substituídos por outros lavados e esterilizados, adicionou-se 5 mL LiCl/HCl ou LiCl/LiOH, $0,01$ ou $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$, com valores de pH 3,5-4,0; 5,5-6,0; 7,5-8,0; 9,0-9,5 no tubo intermediário, e 20 mL nos tubos superiores. O fluxo de extração permaneceu 25 g h^{-1} e após 1 h 10 min as seringas foram retiradas descartando-se o extrato.

As paredes dos tubos intermediários foram secas com algodão.

FIGURA 5 – ETAPA (2) LAVAGEM DO EXCESSO DE SAL E INDUÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO



3.4.5 Etapa (3) - Formação dos complexos de esfera externa em condições específicas de equilíbrio (força iônica e pH)

3.4.5.1 Extração na condição de equilíbrio e valores de pH induzidos

Os tubos superiores e seringas inferiores foram substituídos por outros lavados e esterilizados. Adicionou-se 5 mL LiCl/HCl ou LiCl/LiOH, 0,01 ou 0,001 mol kg⁻¹, com valores de pH 3,5-4,0; 5,5-6,0; 7,5-8,0; 9,0-9,5 no tubo intermediário, e 20 mL nos tubos superiores. O fluxo de extração permaneceu 25 g h⁻¹ e após 1 h 10 min as seringas foram retiradas e determinou-se a massa (seringa + extrato), o conteúdo foi transvasado para frascos de plástico e armazenados.

As paredes dos tubos intermediários foram secas com algodão e determinou-se a massa dos tubos com amostra e solução entranhada.

3.4.5.2 Calibração do eletrodo de pH para $-\log[H^+]$

A necessidade de se medir a concentração de H⁺ em vez de sua atividade deve-se à sua independência de modelos de coeficiente de atividades. Com isso obtém-se valores mais precisos de σ_H (SPOSITO, 1992, CHOROVER e SPOSITO, 1993).

Aplicou-se o método de titulação de GRAN (1988), para ácido forte titulado com base forte, considerando-se que a força eletromotriz medida (E) do eletrodo relaciona-se com a [H⁺] na solução conforme descrito por PEIXOTO (1995).

$$-\log[H^+] = (E'_0 - E) / Q \quad (14)$$

Onde:

$Q = (R.T.\ln 10) / (\eta.F)$ e a 25° C, $Q = 59,16$ mV

R Constante Molar do Gases (8,3144 J K⁻¹ mol⁻¹)

T Temperatura Absoluta (273,15 K), zero na escala Celsius

ln10 Logaritmo Leperiano de 10

η nº de mols de elétrons transferidos

- F Constante de Faraday ($9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)
- E'_0 Potencial Padrão médio calculado, que inclui o potencial de referência e parte do potencial de junção, é independente da acidez da solução
- E Força eletromotriz ou diferença de potencial determinada com pHmetro (mV)
- $[H^+]$ Concentração do íon hidrogênio

Aplicando-se a função de GRAN (1988), $F(V)$, para faixa ácida da titulação e adaptando para a escala de molinidade (mol kg^{-1}), teremos:

$$F(M_{OH}) = (M_0 + M_{OH}) \cdot 10^{E/Q} = k_{OH} \cdot (M_e - M_{OH}) \quad (15)$$

Onde:

$F(M_{OH})$ Função de GRAN (1988) para faixa ácida de uma titulação, para massa de OH^- adicionada

M_0 Massa Inicial da solução (g)

M_{OH} Massa de titulante adicionado (g)

M_e Massa de titulante adicionado até o Ponto de Equilíbrio, é obtida por uma regressão linear entre $F(M_{OH})$ vs. M_{OH} , quando $F(M_{OH}) = 0$ temos que $M_{OH} = M_e$

k_{OH} Concentração do titulante

Substituindo na equação (14), obtemos o E'_0 do aparelho para a solução em análise:

$$E'_0 = E - Q \cdot \log [((M_e - M_{OH}) \cdot k_{OH}) / (M_0 + M_{OH})] \quad (16)$$

Para equação (14) ser válida, a força iônica deve permanecer constante durante a titulação, entretanto, a calibração do E'_0 é melhorada usando-se a força iônica semelhante à do experimento.

Para obter o valor do E'_0 do aparelho, foi seguida a seguinte sequência de operações.

O ar ambiente foi condicionado para $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (± 1). Foi colocado 100 g de HCl na mesma força iônica da solução de LiCl ($0,01$ ou $0,001\text{ mol kg}^{-1}$) e adicionou-se 10 vezes, 3 g de LiOH, na mesma força iônica, e a cada adição foi feita a leitura da força eletromotriz (E) da solução. Calculou-se o potencial padrão médio do eletrodo (E'_0) pela função de Gran, equação (16).

Uma vez calculado o E'_0 (equação 16), foi usada a equação 14 para obter o valor de $-\log[\text{H}^+]$.

Foi feita a leitura da força eletromotriz E de cada extrato de amostras (referente à seção 3.4.3.1).

3.4.5.3 Conversão da força eletromotriz (E) para $-\log[\text{H}^+]$

A leitura da força eletromotriz E de cada extrato (obtido pelas operações na seção 3.4.3.1), foi convertida para $-\log[\text{H}^+]$ pela relação de Nernst, equação (14).

3.4.6 Etapa (4) - Extração total dos íons índice com NH_4NO_3 $1,0\text{ mol kg}^{-1}$

Os tubos superiores e seringas inferiores foram substituídos por outros lavados e esterilizados, adicionou-se 5 mL de NH_4NO_3 $1,0\text{ mol kg}^{-1}$ no tubo intermediário e 20 mL nos tubos superiores. O fluxo de extração permaneceu 25 g h^{-1} e após 1 h 10 min as seringas foram retiradas e determinou-se a massa (seringa + extrato). O conteúdo foi transvasado para frascos de plástico e armazenados.

FIGURA 6 – ETAPA (3) FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS DE ESFERA EXTERNA EM CONDIÇÕES ESPECÍFICAS DE EQUILÍBRIO (FORÇA IÔNICA E pH)

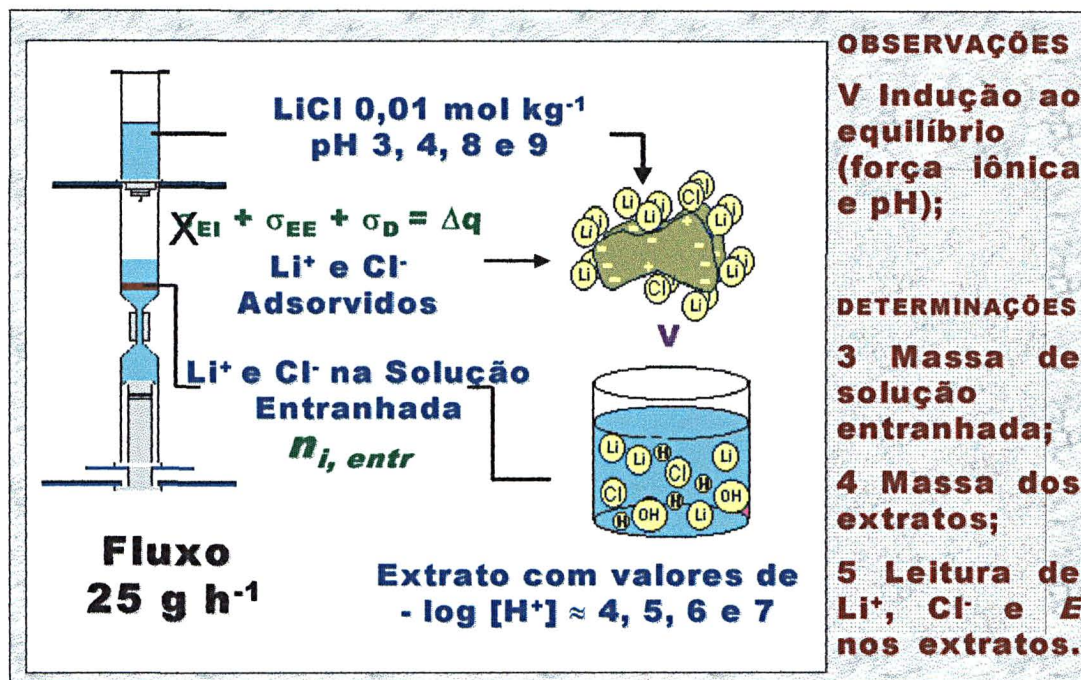
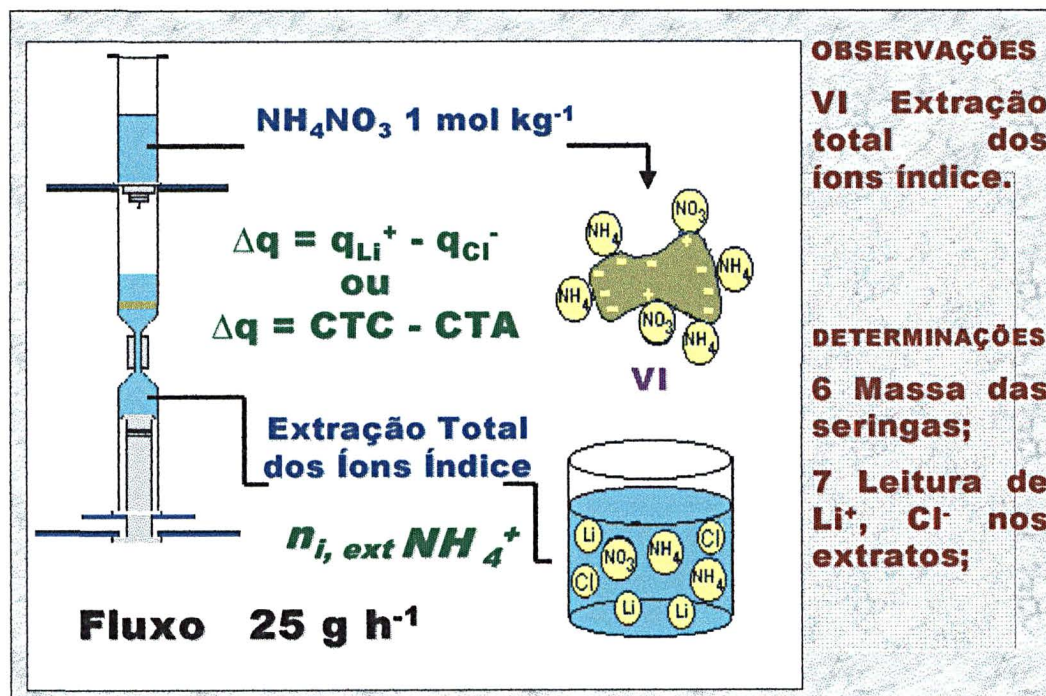


FIGURA 7 – ETAPA (4) EXTRAÇÃO TOTAL DOS ÍONS ÍNDICE COM NH₄NO₃



3.5 PADRONIZAÇÃO DOS ELETRÓLITOS

3.5.1 Padronização dos eletrólitos básicos

Na padronização do LiOH foi utilizado padrão primário Biftalato de Potássio com indicador fenolftaleína, através da relação ($C_{\text{LiOH}} = (m_{\text{BP}} / M_{\text{BP}}) / m_{\text{LiOH}}$) onde: C_{LiOH} concentração de LiOH em mol kg⁻¹, m_{BP} massa de Biftalato de Potássio (g), M_{BP} massa molar do Biftalato de Potássio, m_{LiOH} massa de LiOH consumida na titulação até o ponto de equilíbrio (g).

3.5.2 Padronização dos eletrólitos ácidos

A partir do LiOH padronizado fez-se a padronização do HCl pela relação ($C_{\text{HCl}} = (C_{\text{LiOH}} \cdot m_{\text{LiOH}}) / m_{\text{HCl}}$) onde: C_{HCl} e m_{HCl} concentração e massa do HCl, C_{LiOH} e m_{LiOH} concentração e massa do LiOH, respectivamente.

3.6 DETERMINAÇÃO DOS ÍONS ÍNDICE

3.6.1 Determinação de Lítio

As leituras de Lítio foram feitas em fotômetro de chama, modelo B262 da Micronal®. Foram usados os seguintes padrões de LiCl (0,0000; 0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,0008 e 0,0010 mol kg⁻¹), para elaborar o gráfico de calibração do aparelho. O ajuste foi feito com regressão linear e a equação foi usada para converter as leituras em concentração de Lítio (mol kg⁻¹).

3.6.2 Determinação de Cloro

As leituras de Cloro foram feitas em espectrofotômetro com comprimento de onda de 460 nm, usando-se o método de fotolorimetria com Tiocianeto de Mercúrio II, que forma o precipitado HgCl₂ e o complexo colorido de Tiocianeto de Ferro (TEDESCO et al., 1995). Os padrões de LiCl usados na elaboração da

equação de ajuste linear para calibração foram 0,0000; 0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,0008 e 0,0010 mol kg⁻¹.

3.7 FÓRMULAS E CÁLCULOS

3.7.1 Cálculo do número total de mols da espécie *i* ($n_{i, \text{entr}}$) na solução entranhada, outra além de H⁺ ou OH⁻, por unidade de massa de adsorvente seco

$$n_{i, \text{entr}} = (m_{\text{Sol}} / m_{\text{SS}}) \cdot k_i \quad (17)$$

Onde:

- n_i número de mols da espécie *i* na solução entranhada ($n_{i, \text{entr}}$);
- m_{Sol} massa de solução de LiCl entranhada no solo na etapa de equilíbrio;
- m_{SS} massa da amostra de solo com umidade corrigida pelo fator de correção de umidade (seção 3.4.1.2.: ($m_{\text{SS}} = \text{Mu} \times (1 - C_{\text{um}})$));
- k_i molinidade (mol kg⁻¹) da espécie *i* no extrato de LiCl extraída na etapa (3) de equilíbrio.

3.7.2 Cálculo do número total de mols da espécie *i* ($n_{i, \text{ext NH}_4^+}$) no extrato de NH₄NO₃, outra além de H⁺ ou OH⁻, por unidade de massa de adsorvente seco

$$n_{i, \text{ext NH}_4^+} = (m_{\text{Sol}} / m_{\text{SS}}) \cdot k_i \quad (18)$$

Onde:

- n_i número de mols da espécie *i* no extrato de NH₄NO₃ ($n_{i, \text{ext NH}_4^+}$);
- m_{Sol} massa de solução de extrato de NH₄NO₃;
- m_{SS} massa da amostra de solo com umidade corrigida pelo fator de correção de umidade (seção 3.4.1.2.: ($m_{\text{SS}} = \text{Mu} \times (1 - C_{\text{um}})$));
- k_i molinidade (mol kg⁻¹) da espécie *i* no extrato de NH₄NO₃, obtido na etapa (4).

3.7.3 Cálculos do excesso superficial relativo específico das espécies químicas (n_i) com unidade em mol kg^{-1} de solo seco

$$n_i = n_{i, \text{ext NH}_4^+} - n_{i, \text{entr}} \quad (19)$$

Onde:

n_i número de mols das espécies químicas n_i ($\text{Li}^+, \text{ext NH}_4^+ - \text{Li}^+, \text{entr}$) ou ($\text{Cl}^-, \text{ext NH}_4^+ - \text{Cl}^-, \text{entr}$), em excesso na superfície;
 $n_{i, \text{ext NH}_4^+}$ número total de mols da espécie i , outra além de H^+ ou OH^- no extrato de NH_4NO_3 ;
 $n_{i, \text{entr}}$ número total de mols da espécie i , outra além de H^+ ou OH^- na solução de LiCl entranhada.

3.7.4 Cálculos do excesso de carga superficial relativa específica de uma espécie química (q_i) com unidade em $\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$ de solo seco

$$q_i = n_i \cdot |z_i| \quad (20)$$

Onde z_i é o valor absoluto da valência do íon adsorvido.

3.7.5 Cálculos do excesso de carga iônica superficial relativa específica líquida (Δq) com unidade em $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de solo seco

$$\Delta q = (q_{\text{Li}^+} - q_{\text{Cl}^-}) \cdot 1000 \quad (21)$$

3.8 MANIPULAÇÃO DOS RESULTADOS

3.8.1 Elaboração de gráficos Δq vs. $-\log[\text{H}^+]$

Os dados reais foram trabalhados, montando-se gráficos Δq vs. $-\log[\text{H}^+]$, inserindo-se as linhas de tendência com ajuste polinomial de 2º grau e apresentando as equações com os respectivos coeficientes de correlação (R^2), por exemplo a

figura 8.

Agrupou-se os dados para cada tratamento (figuras 10 e 11) de acordo com as camadas do perfil e fez-se a análise de regressão linear com transformação para polinômio de 2º grau, apresenta-se as equações nas tabelas 8 e 9.

3.8.2 Modelagem do comportamento do Δq

As equações de ajuste dos dados elaboradas na seção 3.8.1 e apresentadas nas tabelas 8 e 9, foram usadas para montar os gráficos Δq vs. $-\log[H^+]$, fixando-se valores de $-\log[H^+]$, por exemplo a figura 12.

3.8.3 Análise de regressão linear múltipla

Foi feita a análise de regressão linear múltipla sem transformações, entre Δq vs. $-\log[H^+]$ e Carbono total, com a finalidade de isolar o efeito quantitativo da matéria orgânica, resultando nas equações apresentadas na tabela 10. Foi feita a modelagem fixando-se o valor de carbono (20 g dm^{-3} para 0-5 cm; 10 g dm^{-3} para 10-20 cm e 1 g dm^{-3} para 240-260 cm) e desenhou-se os gráficos das figuras 14 e 15.

3.8.4 Capacidade de armazenamento de íons

Com a modelagem da seção 3.8.2, para cada tratamento foram montados gráficos Δq vs. $-\log[H^+]$ com as duas forças iônicas ($0,01$ e $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$).

Considerou-se que a área entre as curvas representa graficamente a capacidade potencial de armazenamento de íons no solo (CPAI) na faixa de pH trabalhada, para cada tratamento (figuras 16 a 18), onde a curva obtida com a força iônica de $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ representa a atividade máxima de íons na solução do solo semelhante à condição de aplicação de corretivos e fertilizantes ao solo. Por outro lado, a força iônica $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$ representa o comportamento do Δq quando a solução do solo tem um mínimo de atividade de íons, ou seja efeito da diluição após a ação dos processos dinâmicos do solo ao longo do ciclo das culturas/plantas.

A área compreendida entre as curvas de cada força iônica nos gráficos de Δq vs. $-\log[H^+]$, que representa a CPAI em cada sistema, foi calculada como integral definida representada pela fórmula (GRANVILLE et al., 1961):

$$CPAI = \left[\int_{3,5}^{6,5} (ax^2 + bx + c) dx \right]_{0,01} - \left[\int_{3,5}^{6,5} (ax^2 + bx + c) dx \right]_{0,001} \quad (22)$$

que corresponde à diferença entre a área da curva de Δq com força iônica 0,01 mol kg^{-1} e a área da curva com força iônica 0,001 mol kg^{-1} , na faixa de pH de 3,5 a 6,5.

A CPAI representada graficamente pode ser um indicativo do comportamento de exaurimento de íons na solução do solo em determinadas condições ambientais, envolvendo processos do solo que governam a diluição da força iônica ao longo do tempo durante o ciclo das culturas, permitindo modelar a redução da capacidade de armazenamento de nutrientes e consequentemente de sua disponibilidade para as plantas, bem como auxiliar na definição de manejo mais adequado da fertilidade do solo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os perfis estudados pertencem a um Latossolo Vermelho Distroférico típico localizado na região de Londrina - PR (tabela - 1). O solo é muito argiloso e com mineralogia homogênea nos perfis das áreas amostradas destacando-se a caulinita como mineral predominante (tabela - 2).

O teor de nutrientes como Cálcio, Magnésio e Potássio tenderam a concentrar-se nas camadas superficiais, 0-5 e 10-20 cm (tabela - 4), provavelmente devido a aplicação de corretivos e fertilizantes nos sistemas agrícolas e pelo acúmulo de restos orgânicos e ciclagem de elementos na Floresta.

TABELA 4 – PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DO SOLO

AMOSTRAS		pH	(mg dm ⁻³)	(g dm ⁻³)	(cmol _c dm ⁻³)							%
Tratamento	Prof. (cm)		P	C	Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	S	T	V
(TS) PC	0-5	4,83	22,03	16,40	0,15	5,38	3,87	1,85	0,85	6,57	11,95	54,98
(TS) PD	0-5	4,77	68,50	23,17	0,12	6,06	5,18	2,23	0,72	8,13	14,19	57,29
(TM) PC	0-5	4,30	19,23	17,70	0,78	7,60	2,22	1,40	0,99	4,61	12,21	37,76
(TM) PD	0-5	4,43	83,97	22,67	0,55	7,78	3,45	1,88	1,15	6,48	14,26	45,44
Floresta	0-5	4,00	3,90	24,30	1,80	9,01	1,90	0,70	0,27	2,87	11,88	24,16
(TS) PC	10-20	4,53	16,73	15,07	0,32	6,22	3,52	1,67	0,42	5,61	11,83	47,42
(TS) PD	10-20	4,63	5,03	13,23	0,28	6,36	3,60	1,72	0,29	5,61	11,97	46,87
(TM) PC	10-20	4,20	14,23	14,80	0,95	7,99	2,47	1,35	0,51	4,33	12,32	35,15
(TM) PD	10-20	4,77	5,50	14,80	0,63	6,48	3,77	1,63	0,52	5,92	12,4	47,74
Floresta	10-20	4,20	1,40	15,00	1,80	7,20	0,95	0,65	0,13	1,73	8,93	19,37
(TS) PC	240-260	4,83	1,97	3,13	0,05	3,98	1,53	0,90	0,06	2,49	6,47	38,49
(TS) PD	240-260	4,93	1,33	3,50	0,07	3,81	1,65	0,78	0,04	2,47	6,28	39,33
(TM) PC	240-260	4,70	1,63	2,37	0,27	4,30	1,40	0,65	0,04	2,09	6,39	32,71
(TM) PD	240-260	4,53	1,73	2,47	0,32	4,73	0,77	0,57	0,05	1,39	6,12	22,71
Floresta	240-260	4,70	1,70	3,80	0,25	3,69	0,25	0,45	0,05	0,75	4,44	16,89

Dados da média de 3 repetições de campo

A presença dos íons trocáveis não interferiu no comportamento do Δq , pois a partir da etapa 1, cuja finalidade foi extraí-los, os íons trocáveis foram substituídos

por Lítio e Cloro em solução concentrada ($0,5 \text{ mol kg}^{-1}$), deste modo garantindo que o Cálcio, Magnésio e Alumínio não estão presentes para formar complexos de esfera interna e que tenhamos somente complexos de esfera externa e íons difusos, assim simplificando o sistema e os cálculos para determinação do Δq (seções 3.7.1 a 3.7.5).

Na tabela 5 apresenta-se separadamente os teores de Fósforo extraível e Carbono total. A concentração destes elementos variou com o preparo do solo, sucessão de culturas e profundidade no perfil, indicando que os tratamentos discriminados na tabela 3, apresentaram diferença no teor de carbono e fósforo.

TABELA 5 – TEOR DE CARBONO TOTAL E FÓSFORO EXTRAÍVEL DAS AMOSTRAS DO SOLO

(g dm ⁻³)					
AMOSTRAS Prof. (cm) / Trat.	CARBONO TOTAL (Ct)				
	(TS) PC	(TS) PD	(TM) PC	(TM) PD	Floresta
0-5	16,40	23,17	17,70	22,67	24,30
10-20	15,07	13,23	14,80	14,80	15,00
240-260	3,13	3,50	2,37	2,47	3,80

(mg dm ⁻³)					
AMOSTRAS Prof. (cm) / Trat.	FÓSFORO (P)				
	(TS) PC	(TS) PD	(TM) PC	(TM) PD	Floresta
0-5	22,03	68,50	19,23	83,97	3,90
10-20	16,73	5,03	14,23	5,50	1,40
240-260	1,97	1,33	1,63	1,73	1,70

(cmol _c dm ⁻³)					
AMOSTRAS Prof. (cm) / Trat.	VALOR T				
	(TS) PC	(TS) PD	(TM) PC	(TM) PD	Floresta
0-5	12,09	14,31	12,99	14,81	13,68
10-20	12,14	12,25	13,26	13,03	10,73
240-260	6,52	6,35	6,66	6,54	4,69

Dados da média de 3 repetições de campo.

Na parte superior da tabela 5, o teor de carbono total na camada 0-5 cm é semelhante para Plantio Direto (PD) e Floresta. Como em ambos os sistemas o solo não é revolvido, é comum que os restos culturais se acumulem na superfície.

Por outro lado quando o solo é arado e gradeado (Preparo Convencional), o revolvimento do solo e incorporação dos restos orgânicos resultou na homogeneização do carbono até 20 cm. Para camada de 10-20 cm não observa-se diferenciação quantitativa de carbono total entre os tratamentos.

O teor de Fósforo extraível, no centro da tabela 5, difere com mais intensidade nos sistemas agrícolas onde acumulou expressivamente na camada de 0-5 cm do Plantio Direto, já na Floresta o valor baixo deve-se a não receber adubação fosfatada.

Na camada inferior do solo (240-260 cm), o efeito dos tratamentos não é evidente pois para maioria dos parâmetros apresentados na tabela 3, não houve diferença significativa entre tratamentos.

O valor T apresentado na parte inferior da tabela 5, foi obtido pela soma dos cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) e acidez potencial (Al^{3+} , H^+) determinados pela análise química de rotina descrita no item 3.3, e representa a capacidade de troca de cátions do solo nestas condições analíticas. A correlação entre o teor de carbono total e T resultou em coeficiente 0,95, indicando que a quantidade de carbono contribuiu para o aumento do valor T, porém esta informação não permite analisar se o surgimento de moléculas orgânicas diversas, originadas da decomposição dos restos culturais de soja, trigo, milho e floresta, afetaram a capacidade de troca de cátions do solo, a partir desta estimativa, ou qual a dinâmica das cargas em função de alterações das condições ambientais.

Segundo GILLMAN e BELL (1976) a adição de matéria orgânica e ânions especificamente adsorvidos, como fosfatos e silicatos, aumentam a capacidade de troca de cátions dos solos, assim o Fósforo também pode ser um contribuinte para gerar carga de superfície negativa, o que pode ser constatado em nosso trabalho considerando-se os dados da tabela 5, através do coeficiente de correlação 0,60 obtido entre fósforo extraível e valor T.

4.1 COMPORTAMENTO DO Δq EM FUNÇÃO DO $-\log[H^+]$ E FORÇA IÔNICA

O Δq foi determinado indiretamente pela diferença entre Li^+ e Cl^- adsorvidos pelas partículas do solo em valores de pH crescentes.

Os gráficos nas figuras 8 e 9 apresentam a dispersão do Δq para força iônica de 0,01 e 0,001 mol kg⁻¹, respectivamente, nos diferentes sistemas de manejo e no perfil do solo como um todo. Com o acréscimo do $-\log[H^+]$ nota-se o aumento no valor do Δq em todos os tratamentos, tanto de preparo do solo e respectivas sucessões de cultura, como em floresta, indicando que surgem mais cargas negativas na superfície dos colóides do que positivas ($\Delta q = q_{Li^+} - q_{Cl^-} = CTC - CTA$).

A dependência ao pH é atribuída ao mecanismo de transferência de prótons nos grupos funcionais com R-OH dissociáveis, presentes no húmus, óxidos de ferro e alumínio e bordas da caulinita e outros minerais presentes (PARKS, 1965; MORAIS et al., 1976; MAGALHÃES e PAGE, 1984; CHARLET e SPOSITO, 1987; CHAVES e TRAJANO, 1992).

A força iônica também afetou a magnitude do Δq . O Δq foi praticamente duas vezes maior para a força iônica de 0,01 mol kg⁻¹ (figura 8) do que para a força iônica de 0,001 mol kg⁻¹ (figura 9), no mesmo valor de $-\log[H^+]$, embora não tenha afetado o comportamento do Δq nos tratamentos.

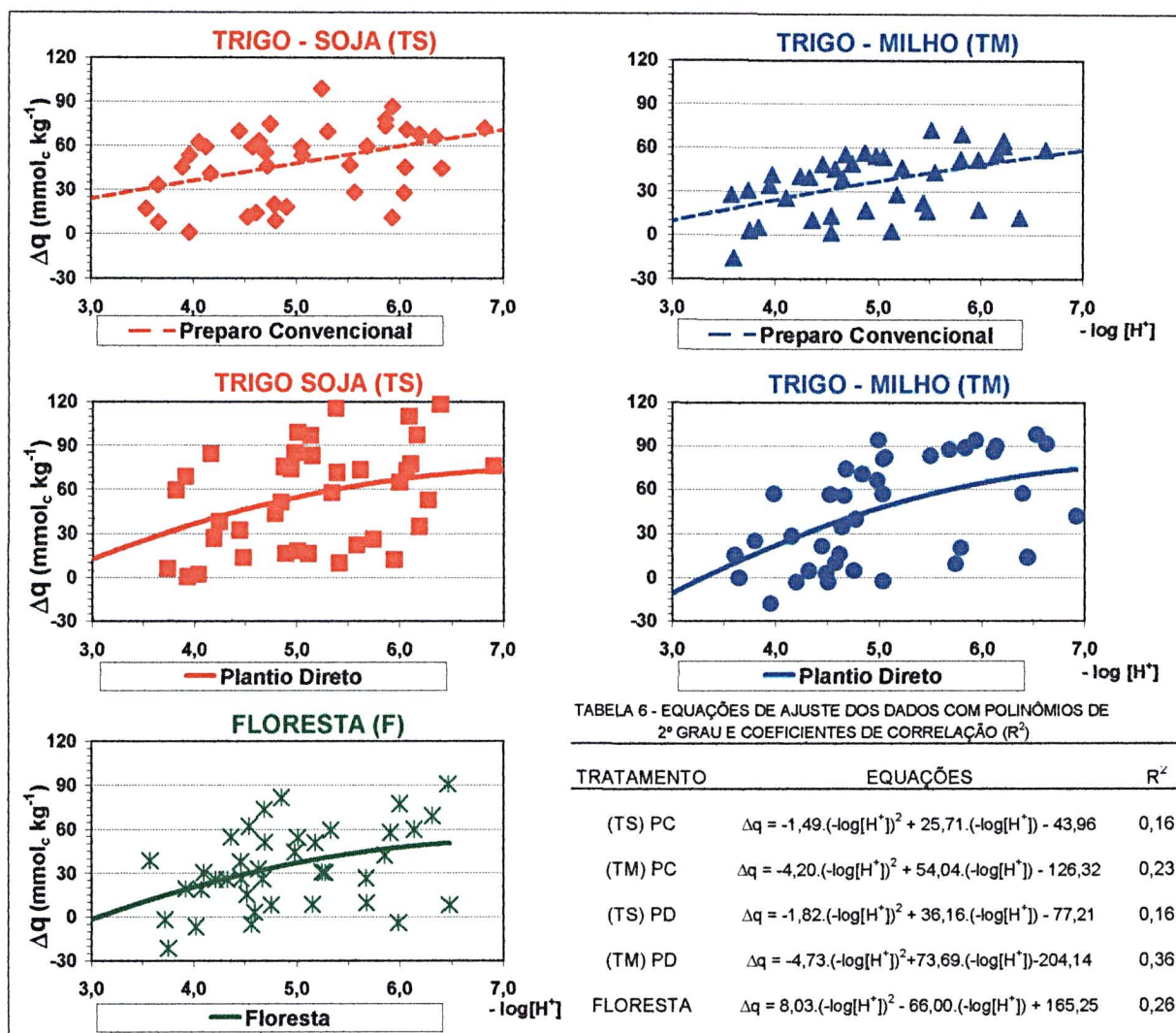
Segundo RAIJ (1973) o aumento na força iônica reduz a espessura da dupla camada difusa, de acordo com as equações (1 e 2), para valor fixo de pH. O mesmo autor explicou que a exposição de maior quantidade de sítios de carga tendem a modificar a magnitude da carga líquida, e isto ocorre devido ao princípio de que cargas próximas e de sinal oposto se anulam quando a distância que as separa é menor que a espessura da dupla camada.

BLACK e CAMPBELL (1982) também observaram acréscimo na carga quando a força iônica aumentou, em solos altamente intemperizados, por outro lado em solos com predomínio de minerais com carga estrutural, a variação da força iônica não teve efeito sobre o acréscimo da carga.

Os dados de Δq vs. $-\log[H^+]$ foram ajustados com polinômio de 2º grau, porém a dispersão não resultou em correlação significativa, cujas equações referentes aos tratamentos são apresentadas nas tabelas 6 e 7 inseridas abaixo e à

direita nas figuras 8 e 9, respectivamente.

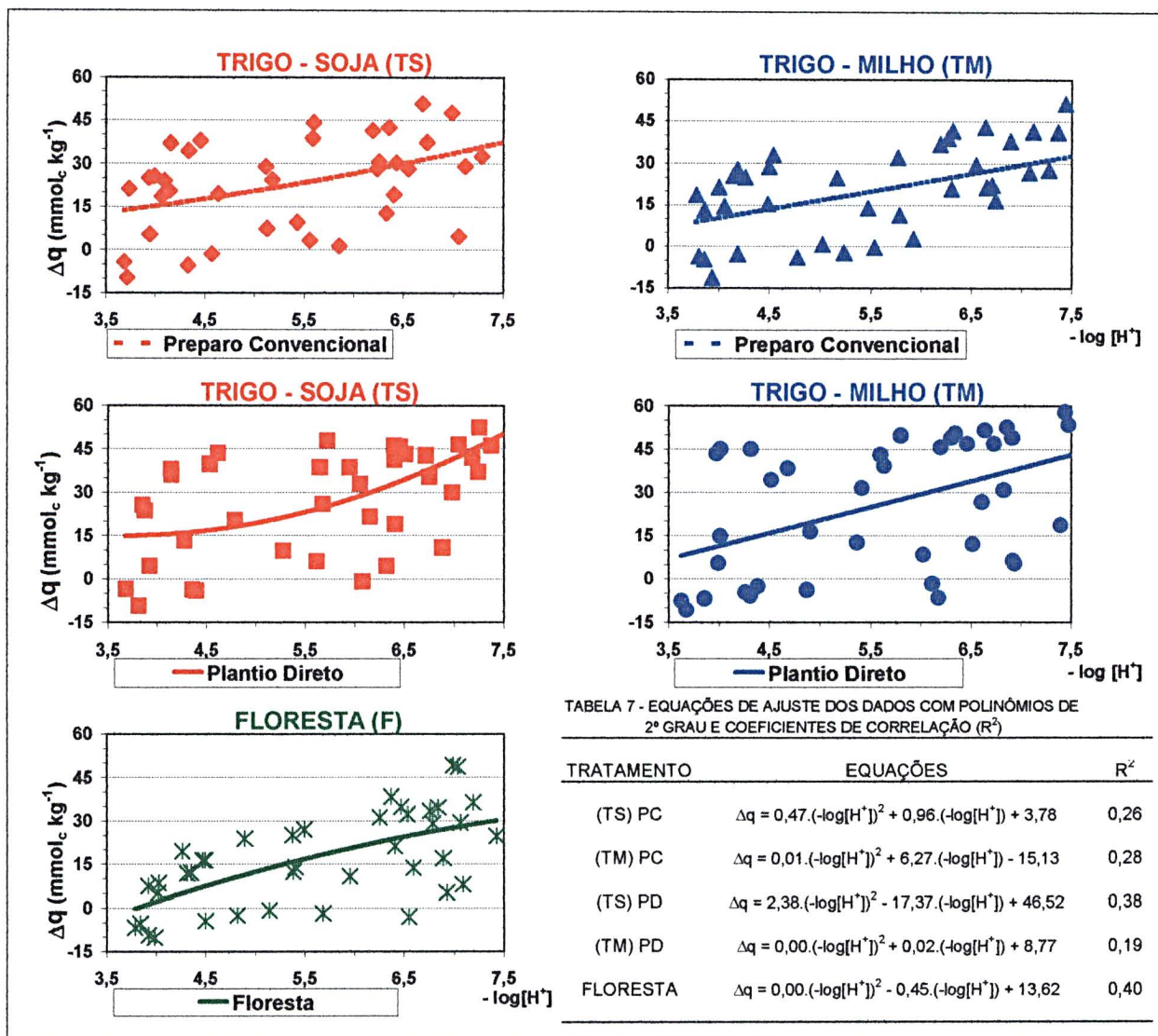
FIGURA 8 – COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ COM A VARIAÇÃO DO $-\log[H^+]$, PARA FORÇA IÔNICA $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$, EM UM LVdf⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA



⁽¹⁾ Δq , Excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida

⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférrico típico caulinitico

FIGURA 9 – COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ COM A VARIAÇÃO DO $-\log[H^+]$, PARA FORÇA IÔNICA $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$, EM UM LVdf⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA



⁽¹⁾ Δq , Excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida

⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférico típico caulinitico

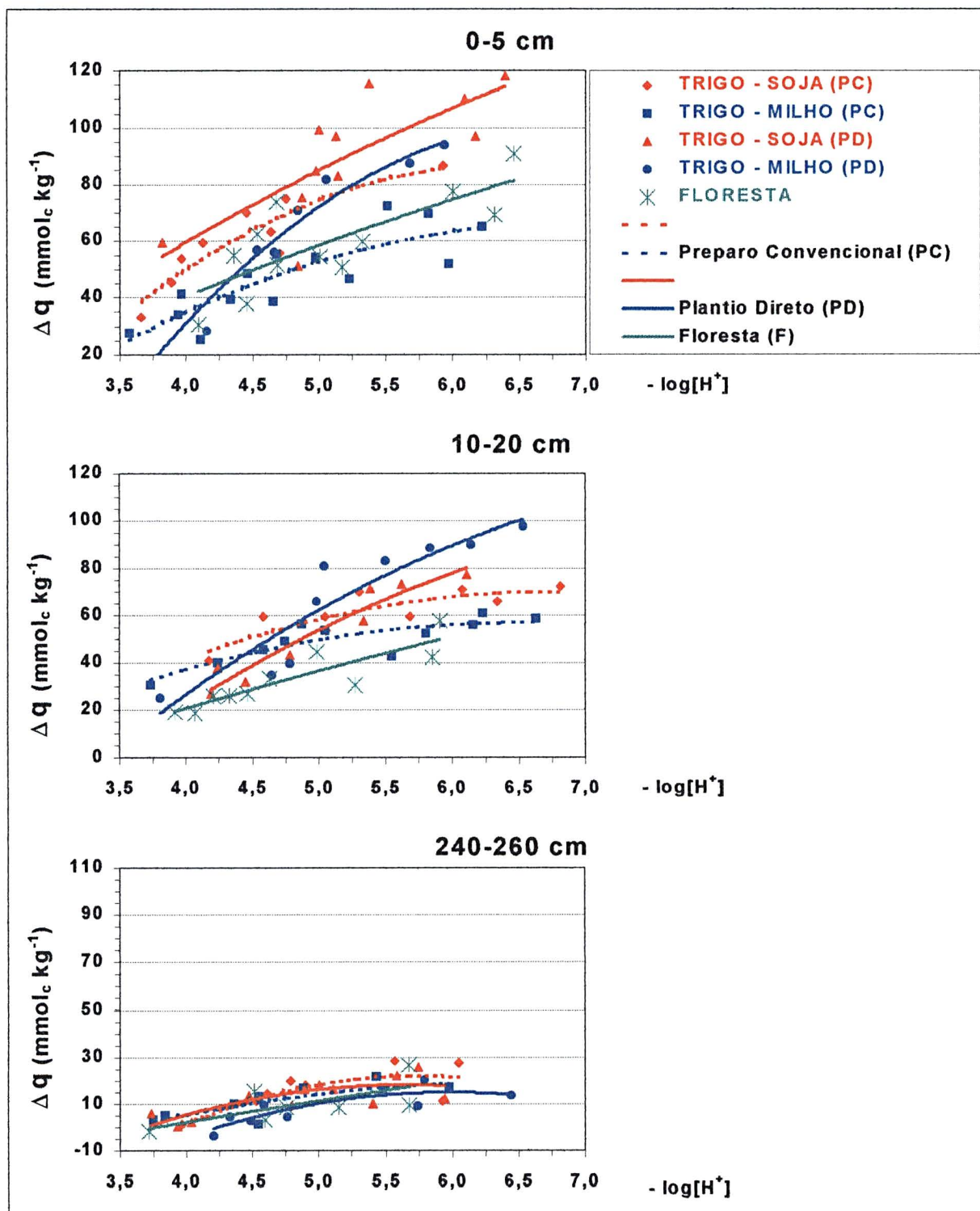
A dispersão indica que existem outros fatores contribuindo para o comportamento do Δq ao longo do perfil, deste modo os dados de Δq foram agrupados por camadas de 0-5; 10-20 e 240-260 cm, resultando nos gráficos apresentados nas figuras 10 e 11.

Nestas figuras os tratamentos estão agrupados por camadas no perfil e notamos que nas camadas de 0 - 5 e 10 - 20 cm o comportamento do Δq foi semelhante entre sucessões de culturas para cada tipo de sistema de manejo do solo (preparo convencional e plantio direto), porém as curvas para plantio direto tiveram inclinação maior, refletindo num aumento expressivo de carga negativa com o aumento no valor do $-\log[H^+]$.

Nos gráficos da camada 0-5 (figuras 10 e 11) este aumento no Δq para plantio direto em relação ao preparo convencional, pode ser explicado pelo maior teor de Ct (tabela 5), embora comparativamente a floresta tenha um comportamento do Δq diferenciado apesar da semelhança na quantidade de Ct com o plantio direto em 0 - 5 cm, (F=24, PD=23 e PC=17 g dm⁻³) e que na camada 10 - 20 cm o valor de Ct seja semelhante para todos os tratamentos (média de 14,6 g dm⁻³).

Na camada de 240 - 260 cm não houve diferença entre os sistemas ou seja os diferentes tratamentos não afetaram o Δq , e ao se considerar que nesta profundidade a quantidade de Ct é baixa (média de 3 g dm⁻³) e que a mineralogia do solo entre os diferentes sítios amostrados é homogênea, isto indica que o comportamento de carga nesta camada é governado pela mineralogia do solo.

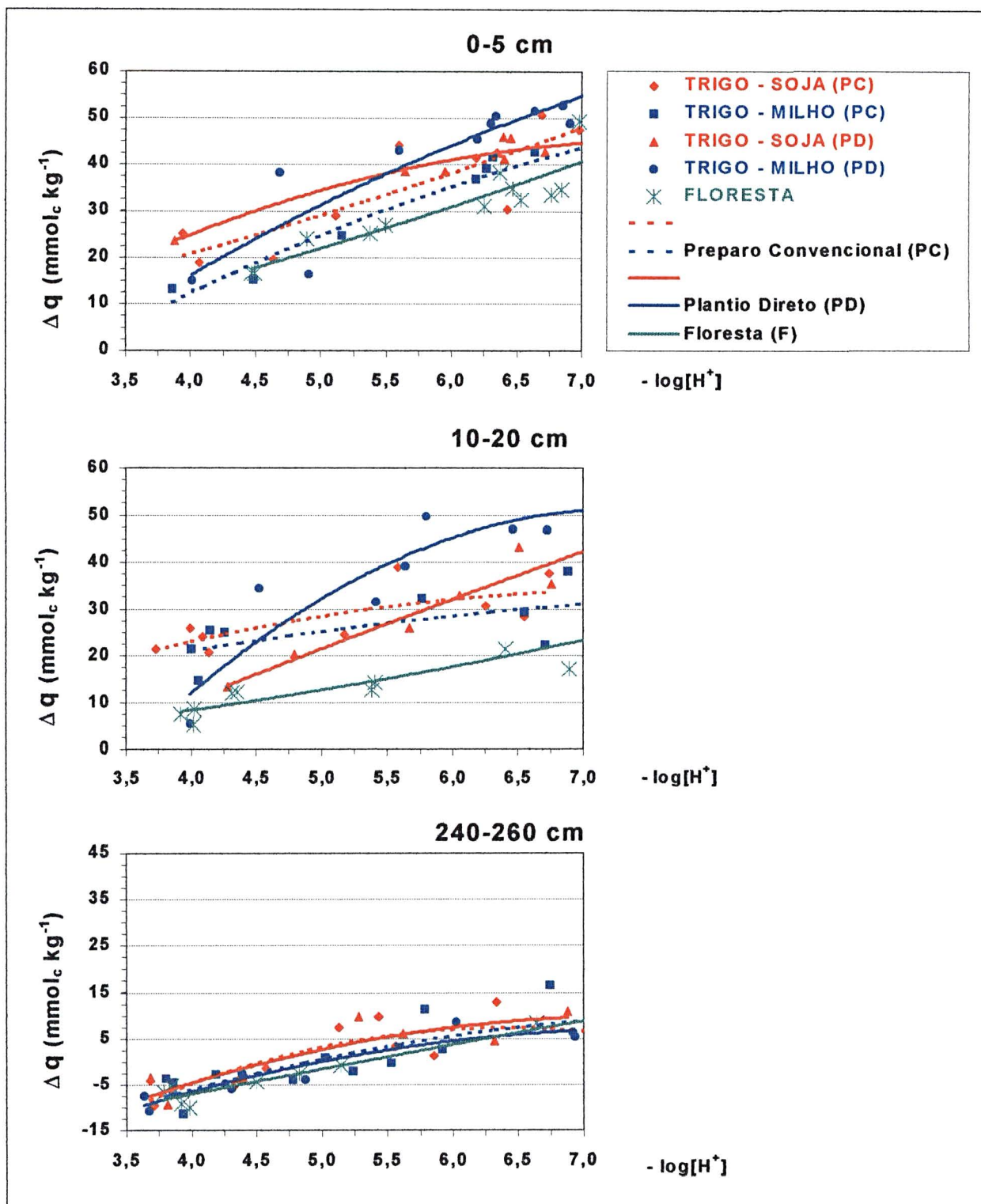
FIGURA 10 – COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ COM A VARIAÇÃO DO $-\log[H^+]$, PARA FORÇA IÔNICA $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$, NAS CAMADAS DO PERFIL DE UM LVdt⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA



⁽¹⁾ Δq , Excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida

⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférrico típico caulinitico

FIGURA 11 – COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ COM A VARIAÇÃO DO $-\log[H^+]$, PARA FORÇA IÔNICA $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$, NAS CAMADAS DO PERFIL DE UM LVdf⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA



⁽¹⁾ Δq , Excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida

⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférrico típico caulinitico

4.2 MODELAGEM COM REGRESSÃO QUADRÁTICA

As equações nas tabelas 8 e 9 são resultado da análise de regressão linear com transformação para polinômio de 2º grau dos dados Δq vs. $-\log[H^+]$, apresentados nos gráficos nas figuras 10 e 11. Nota-se que ao agrupar os dados de acordo com as camadas no perfil do solo, o coeficiente de correlação (R^2) aumentou significativamente em relação aos apresentados nas tabelas 6 e 7, deste modo atribuiu-se o efeito principalmente à presença de matéria orgânica, uma vez que o teor de carbono também varia no perfil (tabela 5).

TABELA 8 - EQUAÇÕES DE AJUSTE, ENTRE $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[H^+]$, PARA FORÇA IÔNICA 0,01 mol kg⁻¹, NAS CAMADAS DO PERFIL, EM UM LVdt⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA

TRATAMENTOS	Ct (g dm ⁻³)	EQUAÇÕES	R ²
0-5 cm			
(TS) PC	16,4	$\Delta q = -6,60.(-\log[H^+])^2 + 83,90.(-\log[H^+]) - 180,04$	0,83
(TM) PC	17,7	$\Delta q = -3,51.(-\log[H^+])^2 + 49,31.(-\log[H^+]) - 105,97$	0,71
(TS) PD	23,2	$\Delta q = -1,80.(-\log[H^+])^2 + 41,64.(-\log[H^+]) - 78,23$	0,59
(TM) PD	22,7	$\Delta q = -8,70.(-\log[H^+])^2 + 119,33.(-\log[H^+]) - 307,08$	0,96
FLORESTA	24,3	$\Delta q = -1,00.(-\log[H^+])^2 + 27,08.(-\log[H^+]) - 52,05$	0,60
10-20 cm			
(TS) PC	15,1	$\Delta q = -3,79.(-\log[H^+])^2 + 51,13.(-\log[H^+]) - 102,45$	0,73
(TM) PC	14,8	$\Delta q = -3,11.(-\log[H^+])^2 + 40,60.(-\log[H^+]) - 75,38$	0,71
(TS) PD	13,2	$\Delta q = -3,87.(-\log[H^+])^2 + 66,66.(-\log[H^+]) - 182,95$	0,93
(TM) PD	14,8	$\Delta q = -4,23.(-\log[H^+])^2 + 73,77.(-\log[H^+]) - 200,95$	0,84
FLORESTA	15,0	$\Delta q = -0,68.(-\log[H^+])^2 + 22,04.(-\log[H^+]) - 56,69$	0,78
240-260 cm			
(TS) PC	3,1	$\Delta q = -6,95.(-\log[H^+])^2 + 79,76.(-\log[H^+]) - 206,52$	0,58
(TM) PC	2,4	$\Delta q = -2,07.(-\log[H^+])^2 + 27,56.(-\log[H^+]) - 71,68$	0,67
(TS) PD	3,5	$\Delta q = -4,67.(-\log[H^+])^2 + 52,82.(-\log[H^+]) - 131,19$	0,63
(TM) PD	2,5	$\Delta q = -4,91.(-\log[H^+])^2 + 58,80.(-\log[H^+]) - 160,98$	0,71
FLORESTA	3,8	$\Delta q = -0,29.(-\log[H^+])^2 + 11,82.(-\log[H^+]) - 40,50$	0,48

⁽¹⁾ Δq , Excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida

⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférrico típico caulínico

TABELA 9 - EQUAÇÕES DE AJUSTE COM POLINÔMIO DE 2º GRAU, ENTRE $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[H^+]$ E OS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R^2), PARA FORÇA IÔNICA $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$, NAS CAMADAS DO PERFIL DE UM LVdt⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA

TRATAMENTOS	Ct (g dm^{-3})	EQUAÇÕES	R^2
0-5 cm			
(TS) PC	16,4	$\Delta q = 0,37.(-\log[H^+])^2 + 5,03.(-\log[H^+]) - 5,28$	0,72
(TM) PC	17,7	$\Delta q = -1,015.(-\log[H^+])^2 + 21,64.(-\log[H^+]) - 58,00$	0,93
(TS) PD	23,2	$\Delta q = -1,47.(-\log[H^+])^2 + 22,76.(-\log[H^+]) - 42,76$	0,90
(TM) PD	22,7	$\Delta q = -1,16.(-\log[H^+])^2 + 25,63.(-\log[H^+]) - 67,92$	0,84
FLORESTA	24,3	$\Delta q = 0,41.(-\log[H^+])^2 + 4,41.(-\log[H^+]) - 10,55$	0,79
10-20 cm			
(TS) PC	15,1	$\Delta q = -0,92.(-\log[H^+])^2 + 13,70.(-\log[H^+]) - 17,10$	0,72
(TM) PC	14,8	$\Delta q = -0,42.(-\log[H^+])^2 + 7,88.(-\log[H^+]) - 3,78$	0,48
(TS) PD	13,2	$\Delta q = -0,18.(-\log[H^+])^2 + 12,56.(-\log[H^+]) - 36,94$	0,84
(TM) PD	14,8	$\Delta q = -2,90.(-\log[H^+])^2 + 46,91.(-\log[H^+]) - 135,54$	0,83
FLORESTA	15,0	$\Delta q = 0,34.(-\log[H^+])^2 + 1,28.(-\log[H^+]) - 2,31$	0,84
240-260 cm			
(TS) PC	3,1	$\Delta q = -2,11.(-\log[H^+])^2 + 27,04.(-\log[H^+]) - 79,08$	0,70
(TM) PC	2,4	$\Delta q = -0,87.(-\log[H^+])^2 + 14,55.(-\log[H^+]) - 50,25$	0,64
(TS) PD	3,5	$\Delta q = -1,29.(-\log[H^+])^2 + 18,91.(-\log[H^+]) - 59,74$	0,78
(TM) PD	2,5	$\Delta q = -1,10.(-\log[H^+])^2 + 16,52.(-\log[H^+]) - 55,09$	0,90
FLORESTA	3,8	$\Delta q = -0,10.(-\log[H^+])^2 + 6,34.(-\log[H^+]) - 30,90$	0,93

⁽¹⁾ Δq , Excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida

⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférrico típico caulínítico

ALLEONI e CAMARGO (1994) observaram que a presença de maior teor de matéria orgânica proporcionou valores mais altos de carga negativa no horizonte A de latossolos cauliníticos e cauliníticos / gibbsíticos de São Paulo.

PAVAN et al. (1985) e RAIJ (1986) mostraram que a matéria orgânica foi o fator que contribuiu em mais de 70 % para a variação da CTC nas amostras de vários solos paranaenses e paulistas, respectivamente.

O efeito quantitativo da matéria orgânica em cada sistema pode ser melhor observado nas figuras 12 e 13, cujos gráficos foram montados a partir das respectivas equações apresentadas nas tabelas 8 e 9.

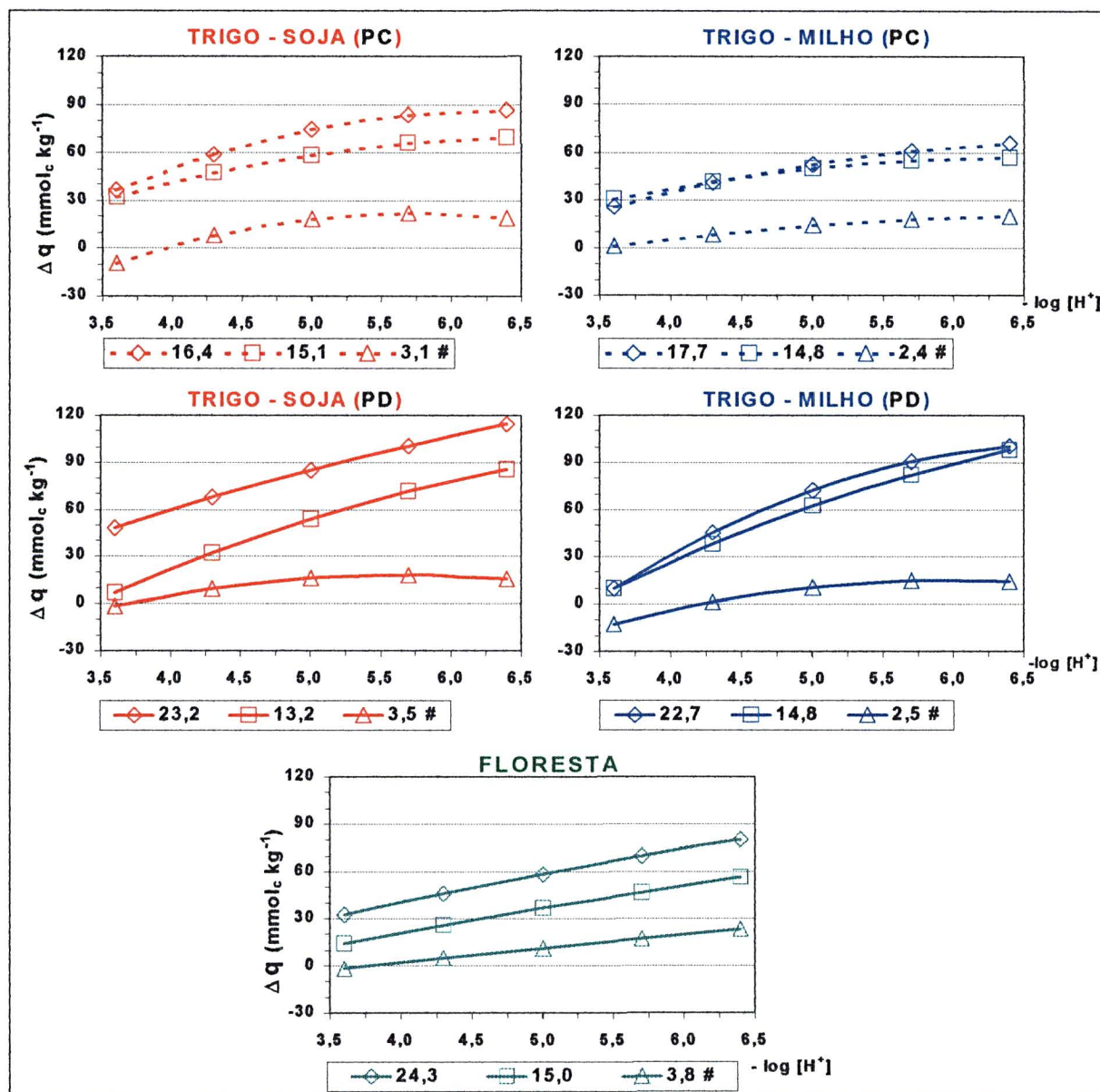
Observando um valor fixo de $-\log[H^+]$ notamos que a matéria orgânica aumentou o valor de Δq , assim contribuindo para gerar mais carga negativa no solo. Esse efeito é expressivo quando o teor de carbono aumenta aproximadamente 4 vezes entre a camada 240 - 260 cm e 10 - 20 cm, para sucessão trigo-soja e 6 vezes para sucessão trigo-milho, embora superior para a sucessão T-S em relação a T-M.

Ao analisarmos melhor as figuras 12 e 13 observamos que para a sucessão trigo-milho nas camadas 0 - 5 cm e 10 - 20 cm os valores e o comportamento do Δq foram semelhantes, indicando não haver diferença entre essas camadas nas duas forças iônicas estudadas.

Porém para a sucessão trigo-soja e o sistema floresta notamos uma diferença no comportamento do Δq entre as duas camadas superficiais, com valores maiores para 0 - 5 cm, sendo que esta diferença foi maior para trigo-soja no plantio direto do que no preparo convencional, inclusive com valores maiores de carga negativa do que a sucessão trigo-milho.

Portanto nota-se uma diferenciação no comportamento do Δq entre os tratamentos, que não pode ser apenas explicada pela quantidade de carbono.

FIGURA 12 – MODELAGEM DO COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[H^+]$, PARA FORÇA IÔNICA $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$, EM RELAÇÃO AO TEOR DE CARBONO NO PERFIL DE UM LVdf⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA

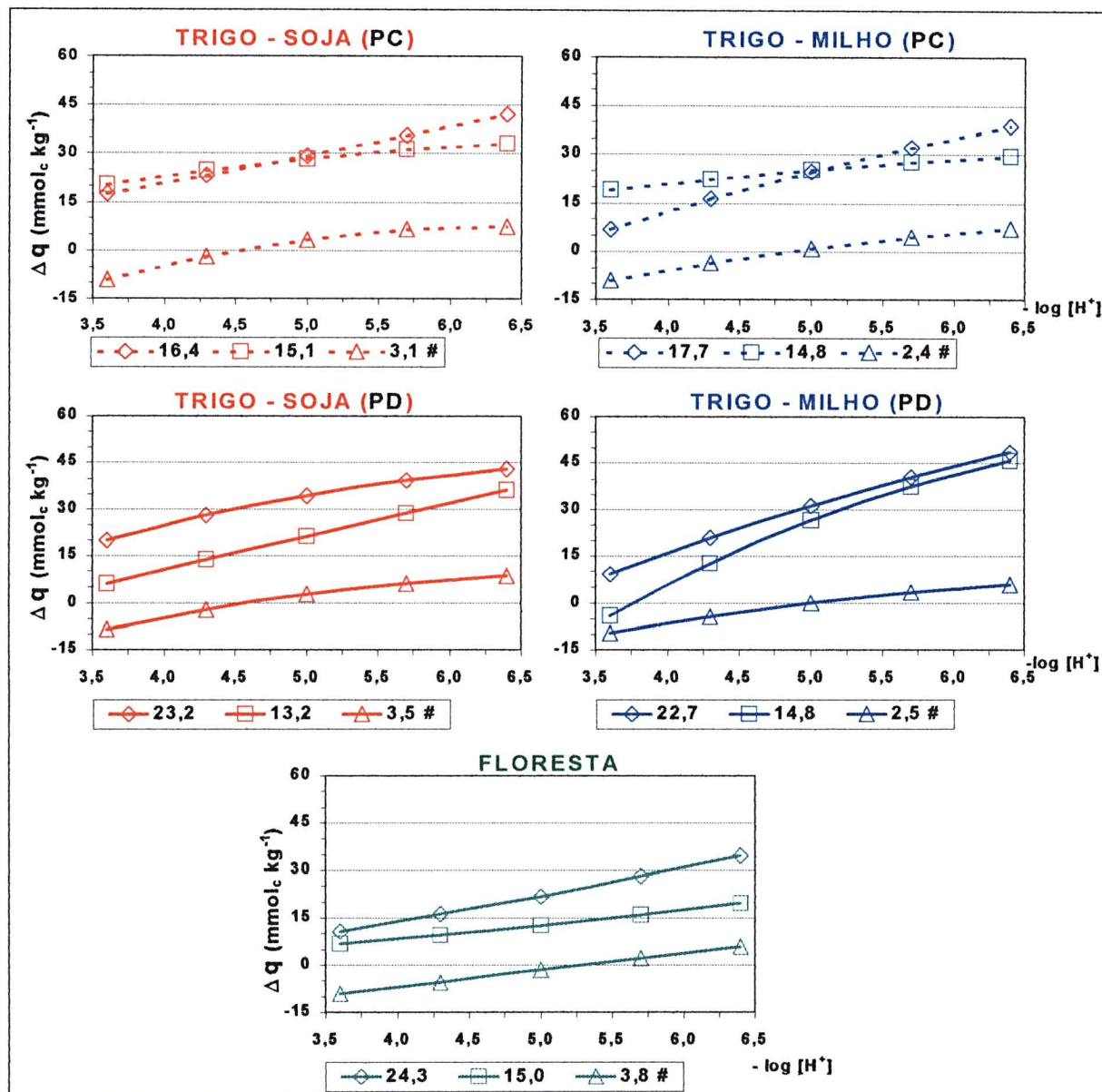


⁽¹⁾ Δq , Excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida

⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférrico típico caulínítico

Teor médio de carbono total (g dm^{-3}) para as camadas de (◇) 0-5 cm, (□) 10-20 cm e (Δ) 240-260 cm, respectivamente

FIGURA 13 – MODELAGEM DO COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[H^+]$, PARA FORÇA IÔNICA $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$, EM RELAÇÃO AO TEOR DE CARBONO NO PERFIL DE UM LVdt⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA



⁽¹⁾ Δq , Excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida

⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférico típico caulinitico

Teor médio de carbono total (g dm^{-3}) para as camadas de (\diamond) 0-5 cm, (\square) 10-20 cm e (\triangle) 240-260 cm, respectivamente

4.3 SIMULAÇÃO COM REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

A simulação com as equações obtidas através de regressão linear múltipla entre Δq vs. $-\log[H^+]$ e carbono total (tabela 10), com os dados apresentados nas figuras 10 e 11, para cada camada do perfil do solo, permitiu desenhar os gráficos para cada tratamento apresentados nas figuras 14 e 15.

Neste caso foi simulado o comportamento do Δq em função do acréscimo do $-\log[H^+]$ e a contribuição do carbono, para isso fixou-se o valor de carbono próximo à média de cada camada (20 g dm^{-3} para 0-5 cm; 10 g dm^{-3} para 10-20 cm e 1 g dm^{-3} para 240-260 cm) para todos os tratamentos.

Deste modo a diferença obtida não se deve ao fator quantitativo de matéria orgânica, mas pode ser resultante do aspecto qualitativo da mesma em função do tipo de preparo do solo e da decomposição do material orgânico das diferentes fontes, ou mesmo de outro fator que possa estar contribuindo para a expressão das cargas das partículas do solo.

No gráfico simulando a mesma quantidade de $20 \text{ g C por dm}^{-3}$ de solo para todos os tratamentos em $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ (figura 14) pode ser observado o efeito da sucessão de culturas no preparo convencional, onde a sucessão trigo-soja resultou em valor do Δq maior que a sucessão trigo-milho na faixa de valores de pH estudada. Na mesma figura e nos outros teores de C, o mesmo efeito da sucessão também pode ser observado no sistema plantio direto.

Nas figuras 14 e 15 pode-se observar no preparo convencional que o aumento do teor de C de 1 para 20 g dm^{-3} promove um aumento gradativo na quantidade de cargas negativas na sucessão trigo-soja em relação à sucessão trigo-milho.

O tipo de sistema de manejo do solo de modo geral não afetou o comportamento do Δq para o mesmo valor de carbono total (gráficos das figuras 14 e 15), embora no maior teor de C simulado a inclinação da reta para a sucessão trigo-milho em plantio direto seja maior do que no preparo convencional, o que pode estar associado ao sinergismo do fósforo na geração de carga negativa com o aumento do valor do pH, se considerarmos que o teor de fósforo é 4 vezes maior no plantio direto do que no convencional nos 5 cm superficiais do solo (tabela 5).

TABELA 10 - EQUAÇÕES DA ANÁLISE DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA, ENTRE $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[H^+]$ E CARBONO TOTAL (Ct), PARA FORÇA IÔNICA 0,01 E 0,001 mol kg⁻¹, POR CAMADA NO PERFIL DE UM LVdt⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA

TRATAMENTO	0,01 mol kg ⁻¹		0,001 mol kg ⁻¹	
	EQUAÇÕES	R ²	EQUAÇÕES	R ²
	0-5 cm			
(TS) PC	$\Delta q = 20,48.(-\log[H^+]) + 1,92.(C) - 62,83$	0,82	$\Delta q = 7,50.(-\log[H^+]) + 1,67.(C) - 35,10$	0,79
(TM) PC	$\Delta q = 14,67.(-\log[H^+]) - 0,05.(C) - 22,06$	0,69	$\Delta q = 10,05.(-\log[H^+]) + 0,00.(C) - 26,37$	0,92
(TS) PD	$\Delta q = 20,37.(-\log[H^+]) + 1,51.(C) - 52,40$	0,62	$\Delta q = 6,16.(-\log[H^+]) - 0,73.(C) + 17,88$	0,84
(TM) PD	$\Delta q = 33,67.(-\log[H^+]) + 0,46.(C) - 110,75$	0,93	$\Delta q = 11,08.(-\log[H^+]) + 1,10.(C) - 49,30$	0,92
FLORESTA	$\Delta q = 14,69.(-\log[H^+]) + 2,26.(C) - 70,62$	0,88	$\Delta q = 6,30.(-\log[H^+]) + 1,31.(C) - 38,27$	0,94
	10-20 cm			
	EQUAÇÕES	R ²	EQUAÇÕES	R ²
(TS) PC	$\Delta q = 9,17.(-\log[H^+]) + 0,86.(C) - 1,50$	0,67	$\Delta q = 3,61.(-\log[H^+]) + 2,71.(C) - 31,44$	0,88
(TM) PC	$\Delta q = 7,97.(-\log[H^+]) + 1,77.(C) - 18,57$	0,72	$\Delta q = 3,07.(-\log[H^+]) + 0,96.(C) - 4,87$	0,52
(TS) PD	$\Delta q = 25,02.(-\log[H^+]) + 3,33.(C) - 117,00$	0,96	$\Delta q = 12,52.(-\log[H^+]) - 2,30.(C) - 13,18$	0,86
(TM) PD	$\Delta q = 21,02.(-\log[H^+]) + 8,41.(C) - 167,56$	0,98	$\Delta q = 9,92.(-\log[H^+]) + 3,18.(C) - 67,83$	0,80
FLORESTA	$\Delta q = 14,69.(-\log[H^+]) + 2,26.(C) - 70,62$	0,88	$\Delta q = 6,30.(-\log[H^+]) + 1,31.(C) - 38,27$	0,94
	240-260 cm			
	EQUAÇÕES	R ²	EQUAÇÕES	R ²
(TS) PC	$\Delta q = 7,11.(-\log[H^+]) + 2,68.(C) - 27,11$	0,73	$\Delta q = 4,78.(-\log[H^+]) + 1,93.(C) - 27,93$	0,78
(TM) PC	$\Delta q = 8,48.(-\log[H^+]) - 4,36.(C) - 18,82$	0,76	$\Delta q = 5,15.(-\log[H^+]) + 4,45.(C) - 36,62$	0,75
(TS) PD	$\Delta q = 8,03.(-\log[H^+]) - 5,80.(C) - 5,89$	0,75	$\Delta q = 5,33.(-\log[H^+]) - 1,16.(C) - 21,45$	0,76
(TM) PD	$\Delta q = 10,07.(-\log[H^+]) + 8,93.(C) - 67,46$	0,85	$\Delta q = 4,87.(-\log[H^+]) - 1,86.(C) - 21,57$	0,91
FLORESTA	$\Delta q = 14,69.(-\log[H^+]) + 2,26.(C) - 70,62$	0,88	$\Delta q = 6,30.(-\log[H^+]) + 1,31.(C) - 38,27$	0,94

⁽¹⁾ Δq , Excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida

⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférico típico caulinitico

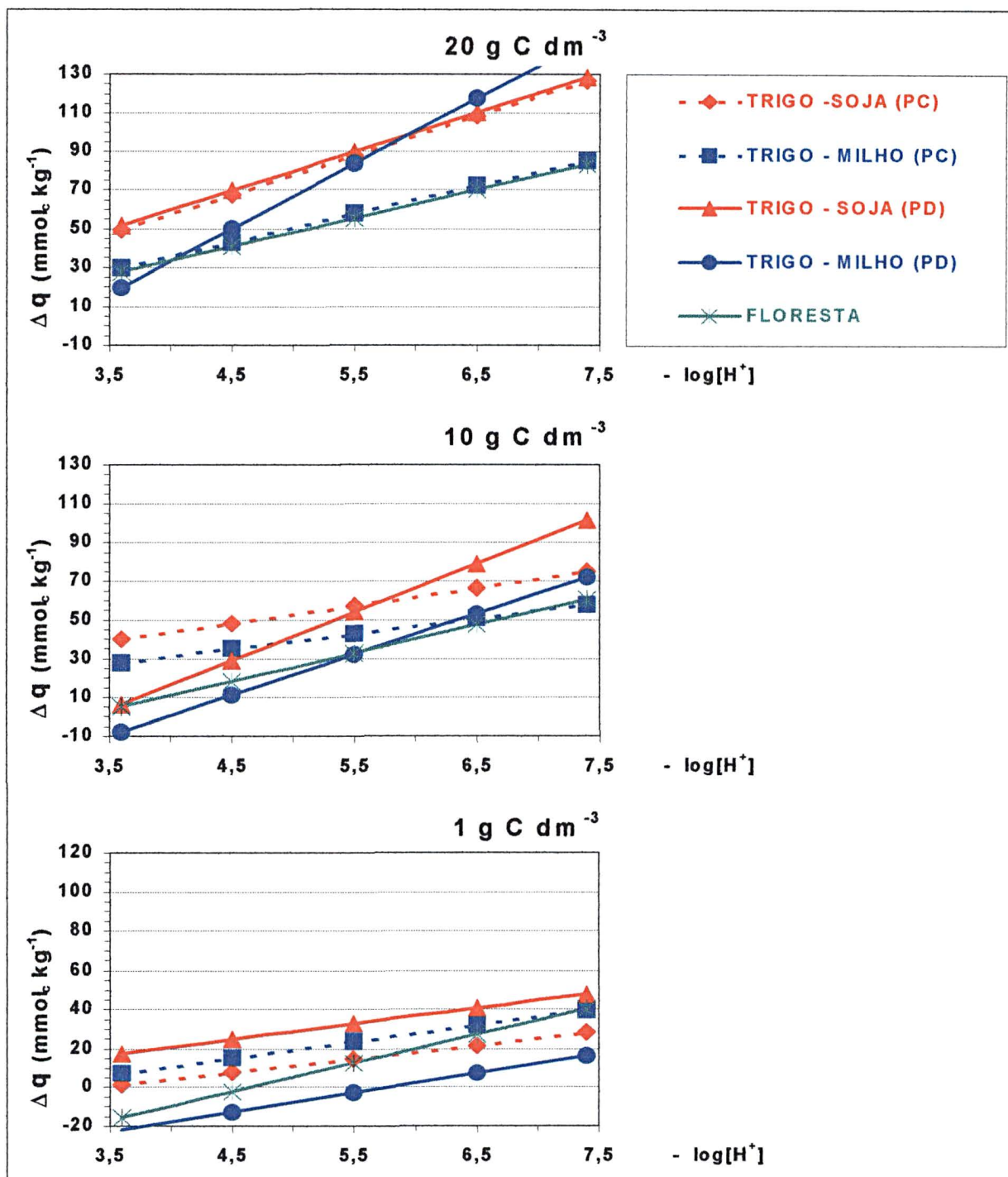
O efeito do fósforo pode ser notado na figura 14 no gráfico com 10 g dm^{-3} de C, onde no menor valor de pH o sistema convencional apresenta maiores valores de Δq em comparação ao plantio direto, o qual tem cerca de 3 vezes menos P na profundidade do solo de 10-20 cm (tabela 5). A contribuição da matéria orgânica parece ser mais expressiva em relação ao do P quando a mesma esta presente em grandes quantidades (gráfico com 20 g dm^{-3}) e com o aumento do pH (gráfico com 10 g dm^{-3}), sendo que neste último o aspecto qualitativo da matéria orgânica pode estar sendo expresso no plantio direto onde o sistema de poros pode estar favorecendo sua mobilidade no perfil do solo.

O sistema floresta apresenta um comportamento do Δq diferente dos sistemas agrícolas, sugerindo que possa ser devido a diferenças qualitativas da matéria orgânica já que os teores de C são semelhantes ao plantio direto, bem como por ter os menores teores de P ao longo do perfil do solo (tabela 5).

MARTIN-NETO et al. (1996), em estudo espectroscópico da matéria orgânica no mesmo experimento da igrejinha no IAPAR, observaram que o grau de humificação dos ácidos húmicos (maior percentual de grupos aromáticos) foi maior na camada superficial (0-5 cm) das áreas agrícolas com plantio direto do que nas com preparo convencional, sendo que a área com floresta apresentou os menores valores, embora nesta ocorresse um gradiente de aumento com a profundidade. Para a floresta o teor de carbono total foi máximo na camada superficial, no entanto o ácido húmico dessa camada apresentou menor grau de aromaticidade de todas as amostras analisadas.

Este estudo espectroscópico da matéria orgânica associado ao nosso estudo de cargas de superfície, sugerem que as moléculas originadas da decomposição na sucessão trigo-soja sofrem o processo de humificação mais acelerado e que aumenta a aromaticidade das substâncias húmicas em relação à sucessão trigo-milho, conseqüentemente esse efeito é intensificado pelo acúmulo de material orgânico na superfície como no plantio direto, com produção de compostos orgânicos com mais sítios geradores de carga, responsáveis pelo aumento no Δq como observado para sucessão trigo-soja (figuras 14 e 15).

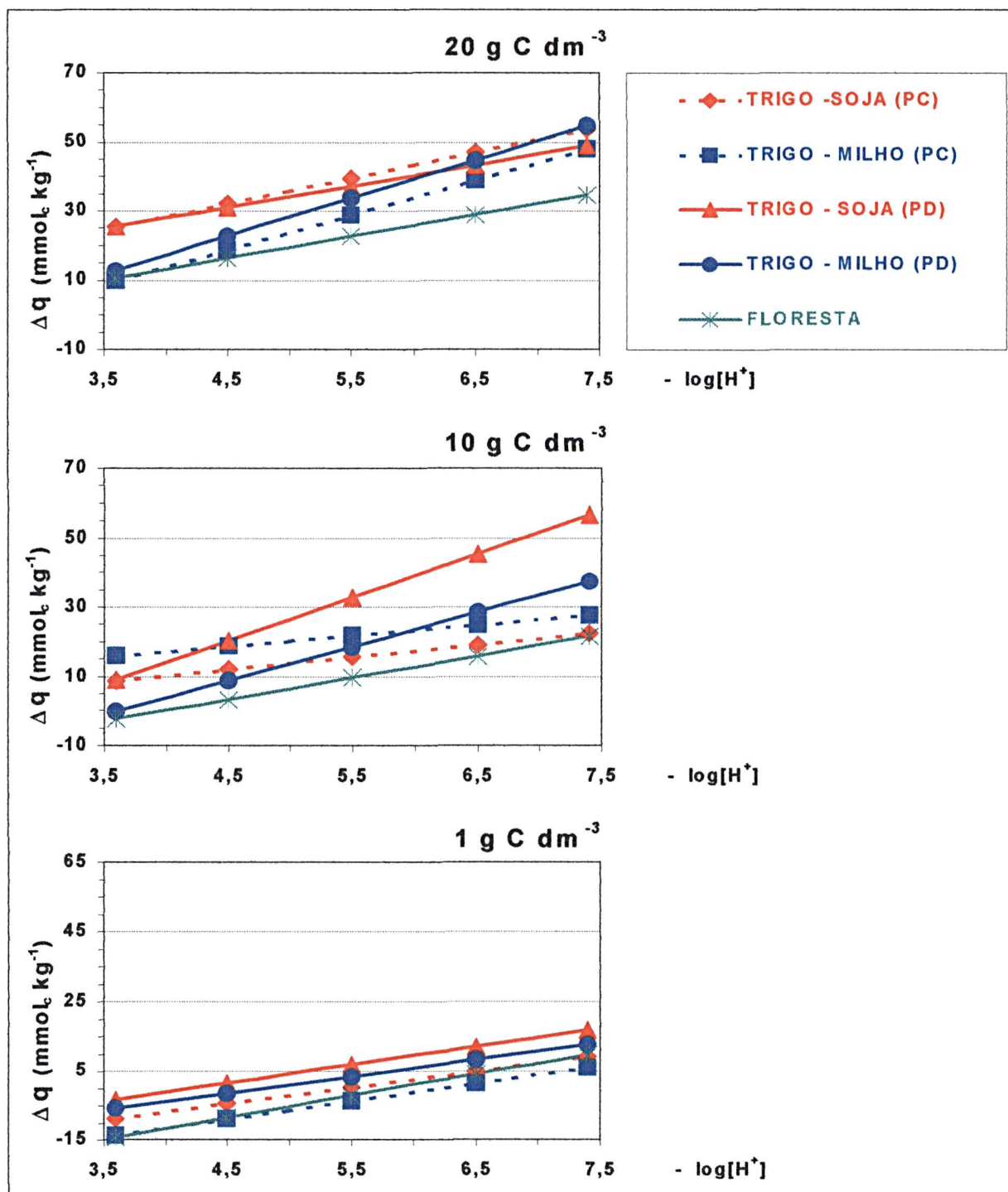
FIGURA 14 – SIMULAÇÃO UTILIZANDO EQUAÇÃO DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA, DO COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[H^+]$ E CARBONO, PARA FORÇA IÔNICA $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$, EM UM LVdf⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA



⁽¹⁾ Δq , Excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida

⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférico típico caulinitico

FIGURA 15 – SIMULAÇÃO UTILIZANDO EQUAÇÃO DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA, DO COMPORTAMENTO DO $\Delta q^{(1)}$ vs. $-\log[H^+]$ E CARBONO, PARA FORÇA IÔNICA $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$, EM UM LVdf⁽²⁾ SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA



⁽¹⁾ Δq , Excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida

⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférrico típico caulinitico

4.4 CAPACIDADE DE ARMAZENAMENTO DE ÍONS

O valor médio da força iônica da solução natural dos solos intensamente intemperizados varia de 0,002 à 0,005 (GILLMAN e BELL, 1976), portanto considerou-se que a força iônica de $0,001 \text{ mol kg}^{-1}$ representa a situação em que o solo tem mínima capacidade de adsorção, por efeito da força iônica, significando que a solução do solo é "pobre em íons". Por outro lado a força iônica de $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ representa uma situação de solução do solo concentrada, por exemplo após a aplicação de corretivos e fertilizantes.

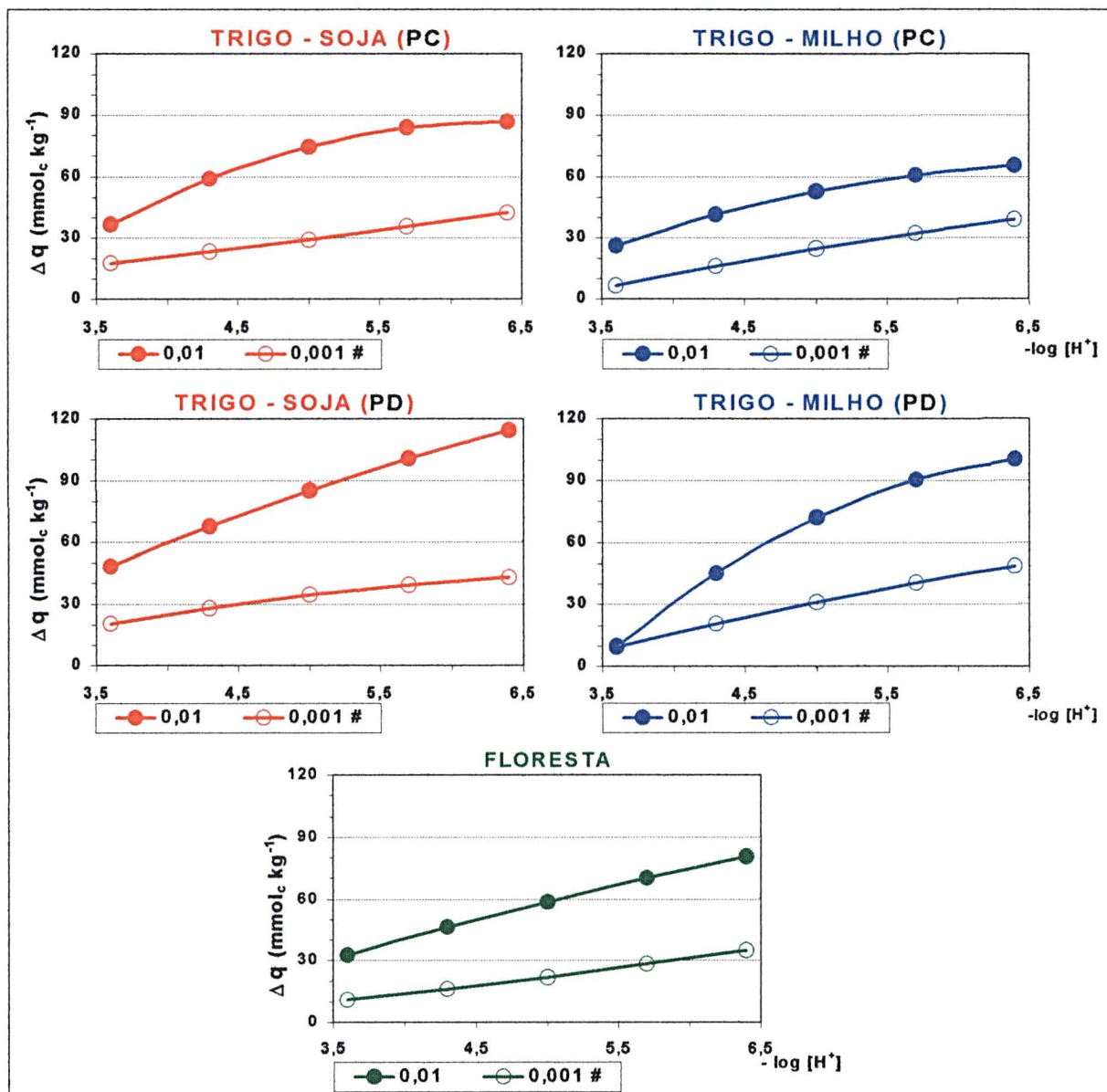
Assim a variação do excesso de carga de superfície também pode ser representada pela área entre as curvas com força iônica diferente (tabela 11), que foram calculadas com base nos dados das tabelas 8 e 9, para cada camada no perfil do solo, gerando as figuras 16, 17 e 18.

Nos gráficos da figura 16, que representam a camada de 0-5 cm, a capacidade potencial de armazenar íons (CPAI) no sistema plantio direto é superior ao preparo convencional na faixa de pH comum de cultivo, provavelmente reflexo do maior teor de matéria orgânica. Resumindo a CPAI foi aumentada com $PD > PC \geq F$ (tabela 11). Isto significa que após a aplicação de corretivos e fertilizantes o solo sob plantio direto pode armazenar maior quantidade de nutrientes em relação ao preparo convencional. Da mesma forma a sucessão trigo-soja foi melhor do que os outros sistemas, $TS > TM \leq F$ (tabela 11).

A interpretação sugerida pode ser útil por exemplo na definição de doses parceladas de fertilizantes, uma vez que conhecendo-se o comportamento de exaurimento de íons na solução e a diluição da força iônica ao longo do tempo durante o ciclo das culturas, pode-se modelar a redução da capacidade de armazenamento de nutrientes e conseqüentemente de sua disponibilidade para as plantas. Simultaneamente tem-se a simulação do efeito da calagem, pois na determinação do comportamento do Δq foram induzidos diferentes valores de pH.

Deste modo tem-se a informação real da disponibilidade de nutrientes com base no conhecimento da dinâmica da capacidade de troca iônica em função das características do solo e do sistema de produção, o que permite definir um manejo mais eficiente da fertilidade do solo.

FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO DA CAPACIDADE DE ARMAZENAMENTO DE ÍONS⁽¹⁾ DE UM LVdf⁽²⁾, SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA, PARA CAMADA DE 0-5 cm, OBTIDO PELA MODELAGEM DAS EQUAÇÕES DAS TABELAS 8 E 9 E COM A VARIAÇÃO DO $-\log[H^+]$.



⁽¹⁾ Área compreendendo a variação do excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida (Δq) em duas forças iônicas 0,001 e 0,01 mol kg⁻¹

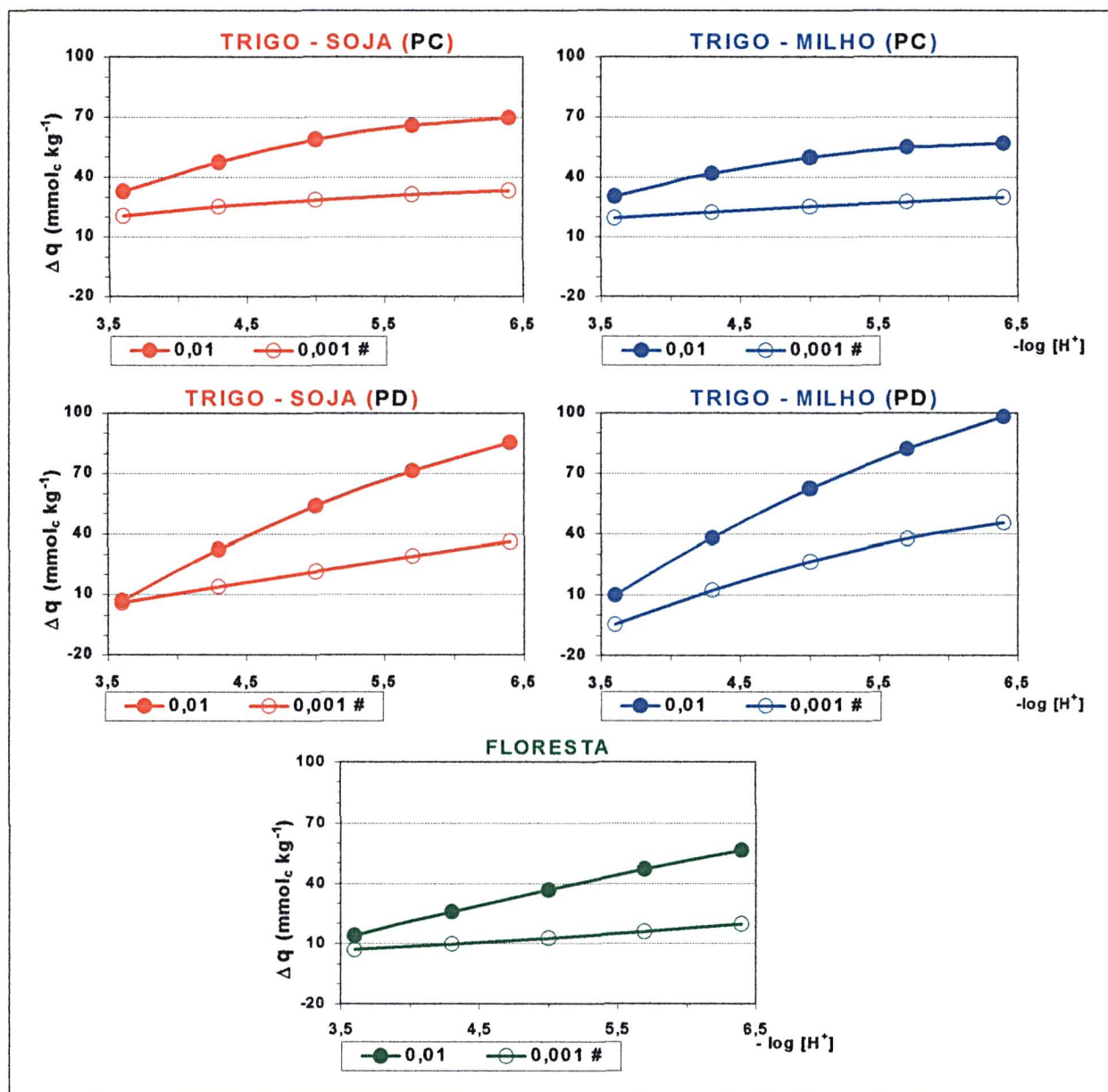
⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférrico típico caulinitico

Força iônica da solução de LiCl na etapa de equilíbrio (mol kg⁻¹)

PC - Preparo convencional

PD - Plantio direto

FIGURA 17 – REPRESENTAÇÃO DA CAPACIDADE DE ARMAZENAMENTO DE ÍONS⁽¹⁾ DE UM LVdt⁽²⁾, SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA, PARA CAMADA DE 10-20 cm, OBTIDO PELA MODELAGEM DAS EQUAÇÕES DAS TABELAS 8 E 9 E COM A VARIAÇÃO DO $-\log[H^+]$.



⁽¹⁾ Área compreendendo a variação do excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida (Δq) em duas forças iônicas 0,001 e 0,01 mol kg⁻¹

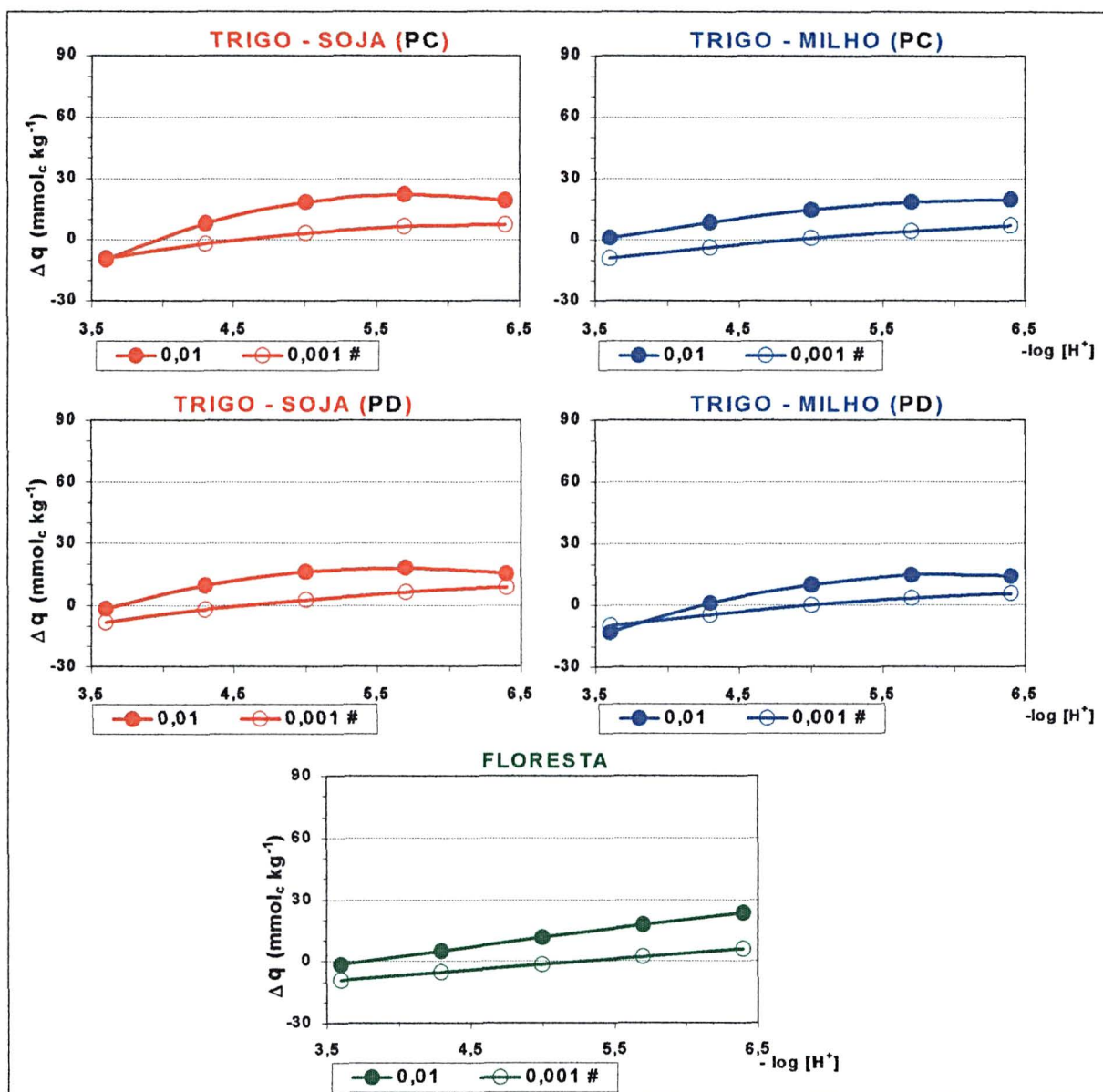
⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférrico típico caulinitico

Força iônica da solução de LiCl na etapa de equilíbrio (mol kg⁻¹)

PC - Preparo convencional

PD - Plantio direto

FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO DA CAPACIDADE DE ARMAZENAMENTO DE ÍONS⁽¹⁾ DE UM LVdt⁽²⁾, SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA, PARA CAMADA DE 240-260 cm, OBTIDO PELA MODELAGEM DAS EQUAÇÕES DAS TABELAS 8 E 9 E COM A VARIAÇÃO DO $-\log[H^+]$.



⁽¹⁾ Área compreendendo a variação do excesso de carga superficial iônica relativa específica líquida (Δq) em duas forças iônicas 0,001 e 0,01 mol kg⁻¹

⁽²⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférico típico caulinitico

Força iônica da solução de LiCl na etapa de equilíbrio (mol kg⁻¹)

PC - Preparo convencional

PD - Plantio direto

TABELA 11 – CAPACIDADE POTENCIAL DE ARMAZENAMENTO DE ÍONS (CPAI) NA FAIXA DE pH 3,5 A 6,5 DE UM LVdf⁽¹⁾, SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA

(cm)	CPAI (mmol _c kg ⁻¹)				
Profundidade	(TS)PC ⁽²⁾	(TM)PC ⁽³⁾	(TS)PD ⁽⁴⁾	(TM)PD ⁽⁵⁾	F ⁽⁶⁾
0-5	120,6	78,1	151,0	105,5	106,5
10-20	83,8	67,8	88,7	104,6	69,4
240-260	34,6	38,3	32,7	21,7	38,2

⁽¹⁾ LVdf, Latossolo Vermelho Distroférico típico caulinitico

⁽²⁾ Sucessão Trigo-Soja em Preparo Convencional

⁽³⁾ Sucessão Trigo-Milho em Preparo Convencional

⁽⁴⁾ Sucessão Trigo-Soja em Plantio Direto

⁽⁵⁾ Sucessão Trigo-Milho em Plantio Direto

⁽⁶⁾ Floresta

4.5 PONTOS DE CARGA ZERO

Quando o $-\log[H^+]$ é tal que $\Delta q = 0$, temos o ponto de carga líquido zero (PCLZ) segundo o teorema 2 dos PCZ (SPOSITO, 1987), representando a situação do valor de pH em que $CTC = CTA$ no solo. Valores de $-\log[H^+]$ abaixo do PCLZ indicam excesso de carga iônica positiva (CTA) e acima excesso de carga iônica negativa (CTC).

O PCLZ foi obtido a partir das equações apresentadas na tabela 8 e 9 condicionando que $\Delta q = 0$, e montou-se a tabela 12 com os resultados de PCLZ para cada perfil dos tratamentos.

O PCLZ aumentou com a redução do teor de carbono nos perfis, indicando que há possibilidade do solo apresentar excesso de carga iônica positiva ao pH normal de campo ($\approx 4,0$), principalmente quando a força iônica da solução reduz, observar o PCLZ para camada de 240 - 260 cm na tabela 12.

Já o valor de $-\log[H^+]$ no qual ocorre a interseção entre curvas de Δq versus $-\log[H^+]$ com diferente força iônica, é definido pelo teorema 4 dos PCZ como ponto de efeito salino iônico zero PESIZ ($\partial \Delta q / \partial I = 0$). Corresponde ao valor de pH onde o

valor de Δq não depende da força iônica da solução do solo. Exemplos são os gráficos das figuras 16, 17 e 18 com valor menor na escala de pH.

O PESIZ aparentemente não variou com os tratamentos, estando de acordo com COSTA et al. (1984) e SIQUEIRA et al. (1990b), o que não permite assegurar que correlacionou-se com o teor de carbono, como é comum encontramos nos trabalhos que tratam do PESPZ ($\partial \sigma_H / \partial l = 0$).

TABELA 12 – PONTO DE CARGA LÍQUIDA ZERO (PCLZ) PARA DUAS FORÇAS IÔNICAS E PONTO DE EFEITO SALINO IÔNICO ZERO (PESIZ) DE UM LVdf⁽¹⁾, SOB DIFERENTE MANEJO AGRÍCOLA E FLORESTA

(cm)	PCLZ (-log[H ⁺])									
	0,01 (mol kg ⁻¹)					0,001 (mol kg ⁻¹)				
Profundidade	(TS)PC	(TM)PC	(TS)PD	(TM)PD	F	(TS)PC	(TM)PC	(TS)PD	(TM)PD	F
0-5	2,7	2,6	2,0	3,4	2,1	1,0	3,1	2,2	3,1	2,0
10-20	2,4	2,2	3,4	3,4	2,8	1,4	0,5	3,1	3,8	1,3
240-260	3,9	3,5	3,7	4,2	3,8	4,5	4,9	4,6	5,0	5,3

	PESIZ (-log[H ⁺])				
	(TS)PC ⁽²⁾	(TM)PC ⁽³⁾	(TS)PD ⁽⁴⁾	(TM)PD ⁽⁵⁾	F ⁽⁶⁾
0-5	3,0	2,1	1,9	3,6	2,1
10-20	2,9	2,9	3,6	2,8	3,1
240-260	3,6	2,0	3,0	3,8	1,9

(1) LVdf, Latossolo Vermelho Distroférrico típico caulinitico

(2) Sucessão Trigo-Soja em Preparo Convencional

(3) Sucessão Trigo-Milho em Preparo Convencional

(4) Sucessão Trigo-Soja em Plantio Direto

(5) Sucessão Trigo-Milho em Plantio Direto

(6) Floresta

5 CONCLUSÃO

O dados do comportamento do excesso de carga de superfície iônica relativa específica líquida (Δq), expresso pelos gráficos de Δq vs. pH com regressão quadrática, mostraram que com o aumento e fonte de matéria orgânica do solo (MOS), do pH e da força iônica do eletrólito índice na solução (/) ocorreu um aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) e da capacidade potencial de armazenamento de íons do solo (CPAI), evidenciando diferenças entre sistemas.

O efeito quantitativo da MOS refere-se ao aumento no teor de carbono total (Ct) em função do tipo de preparo do solo ($PD > PC \geq F$) e da sua estratificação no perfil do solo (sendo maior na superfície). Assim o aumento no teor de carbono total afetou a magnitude do Δq , que foi incrementada pela indução de valores crescentes de $-\log[H^+]$, e com sinergismo com o teor de P no solo, em consequência da geração de maior número de sítios com carga negativa.

O efeito qualitativo da MOS, que também pôde ser evidenciado com a simulação dos dados com regressão linear múltipla (Δq vs. pH e Ct), foi consequência da fonte de matéria orgânica, ou seja nos sistemas agrícolas houve diferença devido à sucessão de culturas, onde para a sucessão trigo - soja a magnitude do Δq foi maior que para trigo – milho e floresta, e o sistema floresta teve comportamento do Δq semelhante à TM (PD) porém com magnitude superior quando comparada à TM (PC), resumindo com $TS > TM \leq F$.

O ponto de carga líquida zero (PCLZ) aumentou com a redução da MOS o que indica possibilidade de haver capacidade de troca aniônica (CTA) no solo e o ponto de efeito salino iônico zero (PESIZ, $\partial \Delta q / \partial I = 0$) não variou com os tratamentos.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. Pontos de efeito salino nulo de latossolos ácricos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 18, p. 175-180, 1994.
- ANDERSON, S. J. **Variable-charge properties of soils containing 2:1 phyllosilicates**. Riverside, 1989. Tese (Ph. D.) - University of California.
- ANDERSON, S. J.; SPOSITO, G. Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, p. 1569-1576, 1991.
- ANDERSON, S. J.; SPOSITO, G. Proton surface-charge density in soils with structural and pH-dependent charge. **Soil Science Society of America Journal**, v. 56, p. 1437-1443, 1992.
- BATISTA, E. A.; PEIXOTO, R. T. dos G. Reatividade de filtros em estudos de cargas elétricas de superfície. In: 7º Seminário do Programa Constitucional de Bolsas de Iniciação Científica. PIBIC. IAPAR/CNPq, Londrina, Paraná, p. 27. 1999.
- BATISTA, E. A.; PEIXOTO, R. T. dos G. Caracterização da dinâmica de cargas elétricas no solo. In: 8º Seminário do Programa Constitucional de Bolsas de Iniciação Científica. PIBIC. IAPAR/CNPq, Londrina, Paraná, p. 15. 2000.
- BLACK, A. S.; CAMPBELL, A. S. Ionic strength of soil solution and its effect on charge properties of some New Zealand soils. **Journal Soil Science**, London, v. 33, p. 249-262, 1982.
- BOLAN, N. S.; NAIDU, R.; SYERS, J. K.; TILLMAN, R. W. Surface charge and solute interactions in soils. **Advances in Agronomy**, v. 67, p. 87-140, 1999.
- BOLT, G. H. Cations in relation to clay surfaces. In: Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci., Madison, Wisconsin, p. 321-327, 1960.
- CHAPMAN, D. L. A contribution to the theory of electrocapillarity. **Philos. Mag.** v. 25, n. 6, p. 475-481, 1913.
- CHAPMAN, H. D. Cation-exchange capacity. In: C. A. Black (ed.). **Methods of analysis. Part 2. Agronomy. Am. Soc. of Agron.**, Madison, Wisconsin, v. 9, p. 891-904, 1965.
- CHARLET, L. Adsorption of some macronutrient ions on an oxisol. An application of the Triple Layer Model. University of California, Riverside. 1986.
- CHARLET, L.; SPOSITO, G. Monovalent ion adsorption by an oxisol. **Soil Science Society of America Journal**, v. 51, p. 1155-1160, 1987.

- CHAVES, L. H. G.; TRAJANO, M. D. M. Determinação do ponto de carga zero e das cargas elétricas do horizonte Ap de solos do Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 16, p. 415-418, 1992.
- CHOROVER, J. D. Surface charge and colloidal properties of benchmark Brazilian Oxisols. Berkeley, 1993. 314 p. Tese (Ph. D.) - University of California.
- CHOROVER, J.; SPOSITO, G. Measurement of soil surface charge components. University of California, Berkeley. 1993.
- CLEGG, S. L.; WHITFIELD, M. Activity coefficients in natural waters. Activities coefficients in eletrolyte solutions. 2. ed. Boca Raton: CRC, 1991.
- COSTA, L. M. da; MORAIS, E. J. de; RIBEIRO, A. C.; FONSECA, S. da. Cargas elétricas de um Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes coberturas florestais. **Revista Ceres**, v. 31, p. 351-359, 1984.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, EMBRAPA/SNLCS, 1979.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Levantamento e reconhecimento dos solos do Estado do Paraná**. Curitiba, EMBRAPA-SNLCS/SUDESUL/IAPAR, 1984.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: EMBRAPA produção de informações, EMBRAPA SOLOS. Brasília, 1999. 412p.
- GALLEZ, A; JUO, A. S. R.; HERBILLON, A. J. Surface charge characteristics of selected soils in the tropics. **Soil Science Society of America Journal**, p. 601-608. 1976.
- GILLMAM, G. P.; BELL, L. C. Surface charge characteristics of six weathered soils from tropical North Queensland. **Australia Journal Soil Research**, Victoria, v. 14, p. 351-360. 1976.
- GOUY, G. Sur la constitution de la charge electrique a la surface d'un electrolyte. **Ann. Phys. Paris**, p. 457-468, 1910.
- GOUY, G. Sur la fonction eletrocapillaire. **Ann. Phys. Paris**, p. 129-184, 1917.
- GRAN, G. Equivalence volumes in potentiometric titrations. **Analytica Chimica Acta**, v. 206, p. 111-123, 1988.
- GRANVILLE, W. A.; SMITH, P. F.; LONGLEY, W. R. Elementos de cálculo diferencial e integral. Editora Científica, Rio de Janeiro, 1961. 703p.

- HOLMGREN, G. S.; JUVE, R. L.; GESCHWENDER, R.C. A mechanically controlled variable rate leaching device. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, p. 1207-1208, 1977.
- IÑIGUEZ, J.; VAL, R. M. Variable charge characteristic of andosols from Navarre, Spain. **Soil Science**. v. 133, n. 6, p. 391-396, 1982.
- JAYNES, W. F.; BIGHAM, J. M. Multiple cation-exchange capacity measurements on standard clays using a commercial mechanical extractor. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, p. 92-98, 1986.
- MAGALHÃES, A. F.; PAGE, A. L. Características das cargas elétricas dos solos da Zona da Mata de Pernambuco. II Avaliação comparativa entre métodos de determinação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 8, p. 179-482, 1984.
- MARTIN-NETO, L.; MIYAZAWA, M.; BONAGAMBA, T.; COLNAGO, L. A.; PANEPUCCI, H.; VIEIRA, E. M. Análises espectroscópica e química da matéria orgânica de um latossolo roxo sob manejo convencional e plantio direto. In: 1º Congresso Brasileiro: Plantio Direto para uma agricultura sustentável. Ponta Grossa, Paraná, p. 86-88, 1996.
- MCBRIDE, M. B. Surface chemistry of soil minerals. **Minerals in soil environments**. Madison, SSSA. 2 ed. v. 35. 1989.
- MORAIS, F. I.; PAGE, A. L.; LUND, L. J. The Effect of pH, Salt Concentration, and Nature of Electrolytes on the Charge Characteristics of Brazilian Tropical Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 40, p. 521-527, 1976.
- OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. 3. ed. Rio de Janeiro. LTC-Livros técnicos e científicos Editora S. A., 1982.
- PARKS, G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. **Chem. Rev.** v. 65, 1965.
- PARKS, G. A.; BRUYN, P. L. de. The zero point of charge of oxides. **J. Phys. Chem.** v. 66, p 967-973, 1962.
- PAVAN, M. A.; BINGHAM, F. T.; PRATT, P. F. Chemical and mineralogical characteristics of selected acid soils of the state of Parana, Brazil. **Turrialba**, v.35, p. 131-139, 1985.
- PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F.; ZEMPULSKI, H. C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análise química do solo e controle de qualidade**. IAPAR. Circular, 76. Londrina, 1992. 40p.
- PEIXOTO, R. T. dos G. Surface chemical properties of Oxisols derived from Parana

- basalt (Brazil). Columbus. 1995. 222 p. Tese (Ph.D.) - The Ohio State University.
- PÉREZ, D. V.; RAMOS, D. P.; NASCIMENTO, R. A. M.; BARRETO, W. O. Propriedades eletroquímicas de horizontes B texturais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 17, p. 157-164, 1993.
- RAIJ, B. van: Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, p. 337 - 347. 1973.
- RAIJ, B. van. Propriedades eletroquímicas de solos. In: Seminário Avançado de Química e Fertilidade do Solo. **Fundação Cargill**. ESALQ/USP - 06 a 10 de Outubro de 1986.
- RAIJ, B. van; PEECH M. Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. **Soil Science Society of America Journal**, v. 36, p. 587-593, 1972.
- RAVINA, I.; GUR, Y. Application of the electrical double layer theory to predict ion adsorption in mixed ionic systems. **Soil Science**. v. 125, n. 4, p. 204-209, 1978.
- SCHOFIELD, R. K. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. **The Journal of Soil Science**. v. 1, p. 5113. 1949.
- SCHWERTMANN, U.; HERBILLON, A. J. Some aspects of fertility associated with the mineralogy of highly weathered tropical soils. In: R. Lal e P.A. Sanchez (eds.), **Myths and science of soils of the tropics**. Soil Sci. Soc. Am./Am. Soc. Agron., Madison, 1992. p. 47-59. (SSSA Special publication, nº 29).
- SHAINBERG, I.; KEMPER, W. D. Ion exchange equilibria on montmorillonite. **Soil Science**. v. 103, n. 1, p. 4-9, 1967.
- SIQUEIRA, C. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: Efeitos da matéria orgânica. 1985. p. 113. Tese (Doutorado) – Instituto de Agronomia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SIQUEIRA, C.; LEAL, J. R.; VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. A. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: I Influência da matéria orgânica no tempo de equilíbrio para determinação das curvas de titulação potenciométrica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 14, p. 7-11, 1990a.
- SIQUEIRA, C.; LEAL, J. R.; VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. A. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: II Quantificação do efeito da matéria orgânica sobre o ponto de carga zero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 14, p. 13-17, 1990b.
- SIQUEIRA, C.; LEAL, J. R.; VELLOSO, A. C. X. A. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: III Erros na avaliação das cargas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 14, p. 19-24, 1990c.

- SPOSITO, G.; SCHINDLER, P. W. Reactions at the soil colloid–soil solution interface. XIII Congress of International Society of Soil Science. Famburg, Germany. 1987.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. Oxford, New York, 1989a.
- SPOSITO, G. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems. **Chimia**, v. 43, p. 169-176, 1989b.
- SPOSITO, G. Characterization of particle surface charge. In: BUFFLE, J. & VAN LEEUWEN, H.P., ed. Environmental particles. v. 1. Lewis Publisher, Boca Raton, **Environmental Analytical and Physical Chemistry Series**. p. 291-314. 1992.
- STERN, O. Zur theorie der elektrolytischen doppelschiet. **Z. Electrochem.** p. 508-516, 1924.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHENEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. UFRGS/Porto Alegre. 1995
- UEHARA, G.; GILLMAN, G. P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals. I. Theory. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, 250 p. 1980.
- UEHARA, G.; GILLMAN, G. P. The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays. Westview Press, Bouldes, 1981. 170 p. (Westview tropical agriculture series, 4).